WELTORGANISATION FUR GEISTIGES EIGENTUM



Internationales Büro INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation 6:

A01N 43/00

- (11) Internationale Veröffentlichungsnummer:
- WO 99/31980

A2

(43) Internationales Veröffentlichungsdatum:

1. Juli 1999 (01.07.99)

(21) Internationales Aktenzeichen:

PCT/EP98/08223

(22) Internationales Anmeldedatum:

15. Dezember 1998

(15.12.98)

(30) Prioritätsdaten:

197 56 380.5

18. Dezember 1997 (18.12.97) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BASF AK-TIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-67056 Ludwigshafen

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): SCHELBERGER, Klaus [AT/DE]; Traminerweg 2, D-67161 Gönnheim (DE). SCHERER, Maria [DE/DE]; Hermann-Jürgens-Strasse 30, D-76829 Landau (DE). EICKEN, Karl [DE/DE]; Am Hüttenwingert 12, D-67157 Wachenheim (DE). HAMPEL, Manfred [DE/DE]; Im Biengarten 15, D-67435 Neustadt (DE). AMMERMANN, Eberhard [DE/DE]; Von-Gagern-Strasse 2, D-64646 Heppenheim (DE). LORENZ, Gisela [DE/DE]; Erlenweg 13, D-67434 Neustadt (DE). STRATHMANN, Siegfried [DE/DE]; Donnersbergstrasse 9, D-67117 Limburgerhof (DE).

(74) Gemeinsamer Vertreter: BASF AKTIENGESELLSCHAFT: D-67056 Ludwigshafen (DE).

(81) Bestimmungsstaaten: AL, AU, BG, BR, BY, CA, CN, CZ, GE, HU, ID, IL, JP, KR, KZ, LT, LV, MK, MX, NO, NZ, PL, RO, RU, SG, SI, SK, TR, UA, US, eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).

Veröffentlicht

Ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu veröffentlichen nach Erhalt des Berichts.

- (54) Title: FUNGICIDE MIXTURES BASED ON AMIDE COMPOUNDS AND PYRIDINE DERIVATIVES
- (54) Bezeichnung: FUNGIZIDE MISCHUNGEN AUF DER BASIS VON AMIDVERBINDUNGEN UND PYRIDINDERIVATEN

(57) Abstract

The invention relates to fungicide mixtures containing, as active components, a) an amide compound of formula (1): A-CO-NR¹R² wherein A, R¹ and R² have the meanings given in the description, and b) compounds of formula (II), the N-oxide thereof or one of the salts thereof, whereby the substituents R12 to R18 have the meanings given in the description; and/or c) compounds of formula (III), whereby the substituents X^1 to X^5 and R^{19} to R^{22} have the meanings given in the description. The active components are provided in a synergistically effective quantity.

(57) Zusammenfassung

Fungizide Mischungen, enthaltend aktive Komponenten: a) eine Amidverbindung der Formel (I): A-CO-NR1R2, worin A, R1 und R2 die in der Beschreibung genannte Bedeutung

$$R^{16}$$
 R^{12}
 R^{18}
 R^{18}
 R^{15}
 R^{15}
 R^{16}
 R^{16}
 R^{17}
 R^{18}
 R^{18}

$$X^{2}$$
 X^{1}
 X^{2}
 X^{3}
 X^{4}
 X^{5}
 X^{1}
 X^{2}
 X^{2}
 X^{5}
 X^{2}
 X^{2}
 X^{4}
 X^{5}
 X^{2}
 X^{2}
 X^{4}
 X^{5}
 X^{5

haben, und b) Verbindungen der Formel (II), ihr N-Oxid oder eines ihrer Salze, wobei die Substituenten R¹² bis R¹⁸ die in der Beschreibung genannten Bedeutungen haben: und/oder c) Verbindungen der Formel (III), wobei die Substituenten X¹ bis X⁵ und R¹⁹ bis R²² die in der Beschreibung genannte Bedeutung haben, in einer synergistisch wirksamen Menge.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Słowakei
ΑT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Scnegal
ΑÜ	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
ΑZ	Aserbaidschan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland		Republik Mazedonien	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungam	ML	Mali	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MN	Mongolei	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MR	Mauretanien	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MW	Malawi	US	Vereinigte Staaten von
CA	Kanada	IT	Itali e n	MX	Mexiko		Amerika
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CG	Kongo	KE	Kenia	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik	NZ	Neuseeland	zw	Zimbabwe
CM	Kamerun		Korea	PL	Polen		
CN	China	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CU	Kuba	ΚZ	Kasachstan	RO	Rumānien		
CZ	Tschechische Republik	LC	St Lucia	RU	Russische Föderation		
DE	Deutschland	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DK	Dånemark	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
EE	Estland	LR	Liberia	SG	Singapur		

Fungizide Mischungen auf der Basis von Amidverbindungen und Pyridinderivaten

5 Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft fungizide Mischungen zur Bekämpfung von Schadpilzen, die Amidverbindungen der Formel I

 $A-CO-NR^{1}R^{2} \qquad (I)$

worin

A für eine Arylgruppe oder einen aromatischen oder nicht-aromatischen, 5- oder 6-gliedrigen Heterocyclus, der 1 bis 3 Heteroatome aufweist, die ausgewählt sind unter 0, N und S, steht;
wobei die Arylgruppe oder der Heterocyclus gegebenenfalls 1, 2 oder 3 Substituenten aufweisen kann, die unabhängig voneinander ausgewählt sind unter Alkyl, Halogen, CHF₂, CF₃, Alkoxy, Halogenalkoxy, Alkylthio, Alkylsulfinyl und Alkylsulfonyl;
R¹ für ein Wasserstoffatom steht;

 \mathbb{R}^2 für eine Phenyl- oder Cycloalkylgruppe steht, die gegebenenfalls 1, 2 oder 3 Substituenten aufweist, die ausgewählt sind 25 unter Alkyl, Alkenyl, Alkinyl, Alkoxy, Alkenyloxy, Alkinyloxy, Cycloalkyl, Cycloalkenyl, Cycloalkyloxy, Cycloalkenyloxy, Phenyl und Halogen, wobei die aliphatischen und cycloaliphatischen Reste partiell oder vollständig halogeniert sein können und/oder die cycloaliphatischen Reste durch 1 bis 30 3 Alkylgruppen substituiert sein können und wobei die Phenylgruppe 1 bis 5 Halogenatome und/oder 1 bis 3 Substituenten aufweisen kann, die unabhängig voneinander ausgewählt sind unter Alkyl, Halogenalkyl, Alkoxy, Halogenalkoxy, Alkylthio und Halogenalkylthio, und wobei die amidische Phenylgruppe 35 mit einem gesättigten, 5-gliedrigen Ring kondensiert sein kann, der gegebenenfalls durch eine oder mehrere Alkylgruppen substituiert ist und/oder ein Heteroatom, ausgewählt unter O, und S, aufweisen kann,

40 und

Verbindungen der Formel II, ihr N-Oxid oder eines ihrer Salze

10

15

5

wobei die Substituenten die folgenden Bedeutungen haben:

 $R^{12},R^{13},R^{14},R^{15}$ unabhängig voneinander: Wasserstoff, Hydroxy, Nitro, Halogen, C_1 - C_4 -Alkyl, C_1 - C_4 -Halogenalkyl, C_1 - C_4 -Alkoxy, C_1 - C_4 -Halogenalkoxy, C_1 - C_4 -Alkylthio, C_1 - C_4 -Halogenalkylthio;

unabhängig voneinander: Wasserstoff, Hydroxy,
Cyano, Nitro, Halogen, C₁-C₇-Alkyl, C₁-C₇-Halogenalkyl, C₁-C₇-Alkoxy, C₁-C₇-Halogenalkoxy,
C₁-C₇-Alkylthio, C₁-C₇-Halogenalkylthio,
C₁-C₇-Hydroxyalkyl, C₂-C₄-Acyl, Aryl, Aryloxy,
wobei die Reste mit Aryl ihrerseits eine bis drei
der folgenden Gruppen tragen können: Cyano, Nitro,
Halogen, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Halogenalkyl,
C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Halogenalkoxy, C₁-C₄-Alkylthio
und C₁-C₄-Halogenalkylthio

und/oder Verbindungen der Formel III

35
$$X^2 \xrightarrow{X^1 \text{ NOR}^{19}O} \mathbb{R}^{20}$$
 (III)

40

30

wobei die Substituenten X^1 bis X^5 und R^{19} bis R^{22} folgende Bedeutung haben:

 X^1 bis X^5 unabhängig voneinander Wasserstoff, Halogen, $C_1-C_4-Alkyl, \ C_1-C_4-Halogenalkyl, \ C_1-C_4-Alkylthio, \ C_1-C_4-Thio-Displayers C_1-C_4-Thio-Displayers$

WO 99/31980 PCT/EP98/08223

alkoxy, C_1 - C_4 -Sulfonylalkyl, Nitro, Amino, N- C_1 - C_4 -Carboxylamino, N- C_1 - C_4 -Alkylamino;

R¹⁹ $C_1-C_4-Alkyl$, $C_2-C_4-Alkenyl$, $C_2-C_4-Alkinyl$, $C_1-C_4-Alkyl-C_3-C_7-Cycloalkyl$, wobei diese Reste Substituenten ausgewählt aus Halogen, Cyano, und $C_1-C_4-Alkoxy$ tragen können

einen Phenylrest oder einen 5- oder 6-gliedrigen

gesättigten oder ungesättigten Heterocyclylrest
mit mindestens einem Heteroatom ausgewählt aus der
Gruppe N, O und S, wobei die cyclischen Reste einen bis drei Substituenten ausgewählt aus der
Gruppe aus Halogen, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy,

C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Halogenalkoxy,

C₁-C₄-Alkoxy-C₂-C₄-Alkenyl, C₁-C₄-Alkoxy-C₂-C₄-

Alkinyl aufweisen können,

 R^{21} und R^{22} unabhängig voneinander Wasserstoff, C_1 - C_4 -Alkyl, C_1 - C_4 -Alkoxy, C_1 - C_4 -Alkylthio, N- C_1 - C_4 -Alkylamino,

 C_1-C_4 -Halogenalkyl oder C_1-C_4 -Halogenalkoxy

in einer synergistisch wirksamen Menge enthalten.

20

25 Die Amidverbindungen der Formel I sind an sich bekannt und in der Literatur beschrieben (EP-A 545 099).

In der WO 97/08952 werden fungizide Mischungen beschrieben, die neben Verbindungen der Formel I noch Fenazaquin als weitere Kom-30 ponenten enthalten. Diese werden als gut wirksam gegen Botrytis beschrieben.

Die Verbindungen der Formel II sind an sich bekannt und z.B. in der US-A 5,240,940 beschrieben. Auch fungizide Mischungen, die 35 Verbindungen der Formel II neben anderen fungizid wirksamen Verbindungen enthalten sind bereits bekannt und in der O.Z. 45483 beschrieben.

Die Verbindungen der Formel III sowie Verfahren zu deren Herstel-40 lung sind in der WO-A 96/19442 beschrieben.

Im Hinblick auf eine Senkung der Aufwandmengen und eine Verbesserung des Wirkungsspektrums der bekannten Verbindungen lagen der vorliegenden Erfindungen Mischungen zugrunde, die bei verringer45 ter Gesamtmenge an ausgebrachten Wirkstoffen eine verbesserte Wirkung gegen Schadpilzen aufweisen (synergistische Mischungen).

Demgemäß wurden die eingangs definierten Mischungen gefunden.
Es wurde außerdem gefunden, daß sich bei gleichzeitiger, und zwar gemeinsamer oder getrennter Anwendung der Verbindungen I und der Verbindungen II bis III oder bei Anwendung der Verbindungen I und 5 der Verbindungen II bis III nacheinander Schadpilze besser bekämpfen lassen, als mit den Verbindungen I oder II bis III allein.

Die erfindungsgemäßen Mischungen wirken synergistisch und sind 10 daher zur Bekämpfung von Schadpilzen und insbesondere von echten Mehltaupilzen in Gemüse, Reben und Getreide besonders geeignet.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung steht Halogen für Fluor, Chlor, Brom und Jod und insbesondere für Fluor, Chlor und Brom.

15

Der Ausdruck "Alkyl" umfaßt geradkettige und verzweigte Alkylgruppen. Vorzugsweise handelt es sich dabei um geradkettige oder verzweigte C_1 - C_{12} -Alkyl- und insbesondere C_1 - C_6 -Alkylgruppen. Beispiele für Alkylgruppen sind Alkyl wie insbesondere Methyl,

- 20 Ethyl, Propyl, 1-Methylethyl, Butyl, 1-Methylpropyl, 2-Methylpropyl 1,1-Dimethylethyl, n-Pentyl, 1-Methylbutyl, 2-Methylbutyl,
 3-Methylbutyl, 1,2-Dimethylpropyl, 1,1-Dimethylpropyl,
 2,2-Dimethylpropyl, 1-Ethylpropyl, n-Hexyl, 1-Methylpentyl,
 2-Methylpentyl, 3-Methylpentyl, 4-Methylpentyl, 1,2-Dimethyl-
- 25 butyl, 1,3-Dimethylbutyl, 2,3-Dimethylbutyl, 1,1-Dimethylbutyl,
 2,2-Dimethylbutyl, 3,3-Dimethylbutyl, 1,1,2-Trimethylpropyl,
 1,2,2-Trimethylpropyl, 1-Ethylbutyl, 2-Ethylbutyl,
 1-Ethyl-2-methylpropyl, n-Heptyl, 1-Methylhexyl, 1-Ethylpentyl,
 2-Ethylpentyl, 1-Propylbutyl, Octyl, Decyl, Dodecyl.

30

Halogenalkyl steht für eine wie oben definierte Alkylgruppe, die mit einem oder mehreren Halogenatomen, insbesondere Fluor und Chlor, teilweise oder vollständig halogeniert ist. Vorzugsweise sind 1 bis 3 Halogenatome vorhanden, wobei die Difluormethan/-35 oder die Trifluormethylgruppe besonders bevorzugt ist.

Die obigen Ausführungen zur Alkylgruppe und Halogenalkylgruppe gelten in entsprechender Weise für die Alkyl- und Halogenalkylgruppe in Alkoxy, Halogenalkoxy, Alkylthio, Halogenalkylthio,

40 Alkylsulfinyl und Alkylsulfonyl.

Die Alkenylgruppe umfaßt geradkettige und verzweigte Alkenylgruppen. Vorzugsweise handelt es sich dabei um geradkettige oder verzweigte C_3 - C_{12} -Alkenylgruppen und insbesondere C_3 - C_6 -Alkenylgruppen und insbesondere C_8 - C_6 -Alkenylgruppen und insbesondere C_8 - C_6 -Alkenylgruppen und insbesondere C_8 - C_6 -

45 gruppen. Beispiele für Alkenylgruppen sind 2-Propenyl, 2-Butenyl, 3-Butenyl, 1-Methyl-2-propenyl, 2-Methyl-2-propenyl, 2-Pentenyl, 3-Pentenyl, 4-Pentenyl, 1-Methyl-2-butenyl, 2-Methyl-2-butenyl,

5

```
3-Methyl-2-butenyl, 1-Methyl-3-butenyl, 2-Methyl-3-butenyl,
  3-Methyl-3-butenyl, 1,1-Dimethyl-2-propenyl,
  1,2-Dimethyl-2-propenyl, 1-Ethyl-2-propenyl, 2-Hexenyl,
  3-Hexenyl, 4-Hexenyl, 5-Hexenyl, 1-Methyl-2-pentenyl,
5 2-Methyl-2-pentenyl, 3-Methyl-2-pentenyl, 4-Methyl-2-pentenyl,
  1-Methyl-3-pentenyl, 2-Methyl-3-pentenyl, 3-Methyl-3-pentenyl,
  4-Methyl-3-pentenyl, 1-Methyl-4-pentenyl, 2-Methyl-4-pentenyl,
  3-Methyl-4-pentenyl, 4-Methyl-4-pentenyl, 1,1-Dimethyl-2-butenyl,
  1,1-Dimethyl-3-butenyl, 1,1-Dimethyl-3-butenyl,
10 1,2-Dimethyl-2-butenyl, 1,2-Dimethyl-3-butenyl,
  1,3-Dimethyl-2-butenyl, 1,3-Dimethyl-3-butenyl,
  2,2-Dimethyl-3-butenyl, 2,3-Dimethyl-2-butenyl,
  2,3-Dimethyl-3-butenyl, 1-Ethyl-2-butenyl, 1-Ethyl-3-butenyl,
  2-Ethyl-2-butenyl, 2-Ethyl-3-butenyl, 1,1,2-Trimethyl-2-propenyl,
15 1-Ethyl-1-methyl-2-propenyl und 1-Ethyl-2-methyl-2-propenyl, ins-
  besondere 2-Propenyl, 2-Butenyl, 3-Methyl-2-butenyl und
   3-Methyl-2-pentenyl.
```

Die Alkenylgruppe kann mit einem oder mehreren Halogenatomen, 20 insbesondere Fluor und Chlor, partiell oder vollständig halogeniert sein. Vorzugsweise weist sie 1 bis 3 Halogenatome auf.

Die Alkinylgruppe umfaßt geradkettige und verzweigte Alkinylgruppen. Vorzugsweise handelt es sich dabei um geradkettige und verzweigte C₃-C₁₂-Alkinylgruppen und insbesondere C₃-C₆-Alkinylgruppen. Beispiele für Alkinylgruppen sind 2-Propinyl, 2-Butinyl, 3-Butinyl, 1-Methyl-2-propinyl, 2-Pentinyl, 3-Pentinyl, 4-Pentinyl, 1-Methyl-3-butinyl, 2-Methyl-3-butinyl, 1-Methyl-2-propinyl, 1-Ethyl-2-propinyl, 1-Methyl-2-propinyl, 3-Hexinyl, 4-Alkinyl, 5-Hexinyl, 1-Methyl-2-pentinyl, 1-Methyl-3-pentinyl, 1-Methyl-4-pentinyl, 2-Methyl-3-pentinyl, 2-Methyl-4-pentinyl, 3-Methyl-4-pentinyl, 4-Methyl-2-pentinyl, 1,2-Dimethyl-2-butinyl, 1,1-Dimethyl-3-butinyl, 1,2-Dimethyl-3-butinyl, 2,2-Dimethyl-3-butinyl, 3-Ethyl-2-butinyl, 1-Ethyl-3-butinyl, 2-Ethyl-3-butinyl und

Die obigen Ausführungen zur Alkenylgruppe und deren Halogensubstituenten sowie zur Alkinylgruppe gelten in entsprechender 40 Weise für Alkenyloxy und Alkinyloxy.

1-Ethyl-1-methyl-2-propinyl.

auf.

Bei der Cycloalkylgruppe handelt es sich vorzugsweise um eine C_3 - C_6 -Cycloalkylgruppe, wie Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl oder Cyclohexyl. Wenn die Cycloalkylgruppe substituiert ist, 45 weist sie vorzugsweise 1 bis 3 C_1 - C_4 -Alkylreste als Substituenten

6

Cycloalkenyl steht vorzugsweise für eine C_4 - C_6 -Cycloalkenylgruppe, wie Cyclobutenyl, Cyclopentenyl oder Cyclohexenyl. Wenn die Cycloalkenylgruppe substituiert ist, weist sie vorzugsweise 1 bis 3 C_1 - C_4 -Alkylreste als Substituenten auf.

5

Bei einer Cycloalkoxygruppe handelt es sich vorzugsweise um eine C_5 - C_6 -Cycloalkoxygruppe, wie Cyclopentyloxy oder Cyclohexyloxy. Wenn die Cycloalkoxygruppe substituiert ist, weist sie vorzugsweise 1 bis 3 C_1 - C_4 -Alkylreste als Substituenten auf.

10

Bei der Cycloalkenyloxygruppe handelt es sich vorzugsweise um eine C_5 - C_6 -Cycloalkenyloxygruppe, wie Cyclopentyloxy oder Cyclohexyloxy. Wenn die Cycloalkenyloxygruppe substituiert ist, weist sie vorzugsweise 1 bis 3 C_1 - C_4 -Alkylreste als Substituenten auf.

15

Aryl steht vorzugsweise für Phenyl.

Wenn A für eine Phenylgruppe steht, so kann diese einen, zwei oder drei der oben erwähnten Substituenten in beliebiger Position 20 aufweisen. Vorzugsweise sind diese Substituenten unabhängig voneinander ausgewählt unter Alkyl, Difluormethyl, Trifluormethyl und Halogen, insbesondere Chlor, Brom und Jod. Besonders bevorzugt weist die Phenylgruppe einen Substituenten in 2-Position auf.

25

Wenn A für einen 5-gliedrigen Heterocyclus steht, handelt es sich insbesondere um einen Furyl-, Thiazolyl-, Pyrazolyl-, Imidazolyl-, Oxazolyl-, Thienyl-, Triazolyl- oder Thiadiazolyl- rest oder um die entsprechenden Dihydro- oder Tetrahydroderivate 30 davon. Ein Thiazolyl- oder Pyrazolylrest ist bevorzugt.

Wenn A für einen 6-gliedrigen Heterocyclus steht, handelt es sich dabei insbesondere um einen Pyridylrest oder einen Rest der Formel:

35



40

worin einer der Reste X und Y für O, S oder NR^{23} steht, wobei R^{23} für H oder Alkyl steht und der andere der Reste X und Y für CH_2 , 45 S, SO, SO₂ oder NR^{23} steht. Die gestrichelte Linie bedeutet, daß gegebenenfalls eine Doppelbindung vorhanden sein kann.

Besonders bevorzugt handelt es sich bei dem 6-gliedrigen aromatischen Heterocyclus um einen Pyridylrest, insbesondere einen 3-Pyridylrest, oder um einen Rest der Formel

5

10

(A3)

worin X für CH2, S, SO oder SO2 steht.

15

Die erwähnten heterocyclischen Reste können gegebenenfalls 1, 2 oder 3 der oben genannten Substituenten aufweisen, wobei diese Substituenten vorzugsweise unabhängig voneinander ausgewählt sind unter Alkyl, Halogen, Difluormethyl oder Trifluormethyl.

20

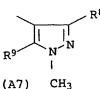
Besonders bevorzugt steht A für einen Rest der Formeln:

25

(A1)

30

(A5)



35

worin R3, R4, R6, R7, R8 und R9 unabhängig voneinander für Wasserstoff, Alkyl, insbesondere Methyl, Halogen, insbesondere Chlor, CHF2 oder CF3 stehen.

Der Rest R1 in der Formel I steht vorzugsweise für ein Wasserstoffatom.

Der Rest R² in der Formel I steht vorzugsweise für einen Phenyl-45 rest. Vorzugsweise weist R2 mindestens einen Substituenten auf, der insbesondere bevorzugt in 2-Stellung vorhanden ist. Vorzugs-

R

weise ist der Substituent (oder sind die Substituenten) ausgewählt unter Alkyl, Cycloalkyl, Cycloalkenyl, Halogen oder Phenyl.

Die Substituenten des Restes R² können ihrerseits wieder substituert sein. Die aliphatischen oder cycloaliphatischen Substituenten können dabei partiell oder vollständig halogeniert, insbesondere fluoriert oder chloriert, sein. Vorzugsweise weisen sie 1, 2 oder 3 Fluor- oder Chloratome auf. Wenn der Substituent des Restes R² eine Phenylgruppe ist, so kann diese vorzugsweise 10 mit 1 bis 3 Halogenatomen, insbesondere Chloratomen, und/oder mit einem Rest substituiert sein, der vorzugsweise ausgewählt ist unter Alkyl und Alkoxy. Besonders bevorzugt ist die Phenylgruppe mit einem Halogenatom in p-Position substituiert, d.h. der besonders bevorzugte Substituent des Restes R² ist ein p-halogensubstituierter Phenylrest. Der Rest R² kann auch mit einem gesättigten 5-gliedrigen Ring kondensiert sein, wobei dieser Ring seinerseits 1 bis 3 Alkylsubstituenten aufweisen kann.

R² steht dann beispielsweise für Indanyl, Thiaindanyl und Oxainda-20 nyl. Bevorzugt sind Indanyl und 2-Oxaindanyl, die insbesondere über die 4-Stellung an das Stickstoffatom gebunden sind.

Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform enthält das erfindungsgemäße Mittel als Amidverbindung eine Verbindung der Formel I, 25 worin A die folgenden Bedeutungen besitzt:

Phenyl, Pyridyl, Dihydropyranyl, Dihydrooxathiinyl, Dihydrooxathiinyloxid, Dihydrooxathiinyldioxid, Furyl, Thiazolyl,
Pyrazolyl oder Oxazolyl, wobei diese Gruppen 1, 2 oder
30 3 Substituenten aufweisen können, die unabhängig voneinander ausgewählt sind unter Alkyl, Halogen, Difluormethyl und Trifluormethyl.

Gemäß einer weiteren bevorzugten Ausführungsform steht A für:
35 Pyridin-3-yl, das gegebenenfalls in 2-Stellung durch Halogen,
Methyl, Difluormethyl, Trifluormethyl, Methoxy, Methylthio,
Methylsulfinyl oder Methylsulfonyl substituiert ist;
Phenyl, das gegebenenfalls in 2-Stellung durch Methyl, Trifluormethyl, Chlor, Brom oder Iod substituiert ist;

2-Methyl-5,6-dihydropyran-3-yl;

2-Methyl-5,6-dihydro-1,4-oxathiin-3-yl oder das 4-Oxid oder 4,4-Dioxid davon;

9

2-Methyl-furan-3-yl, das gegebenenfalls in 4- und/oder 5-Stellung durch Methyl substituiert ist;

Thiazol-5-yl, das gegebenenfalls in 2- und/oder 4-Stellung durch 5 Methyl, Chlor, Difluormethyl oder Trifluormethyl substituiert ist:

Thiazol-4-yl, das gegebenenfalls in 2- und/oder 5-Stellung durch Methyl, Chlor, Difluormethyl oder Trifluormethyl substituiert 10 ist;

1-Methylpyrazol-4-yl, das gegebenenfalls in 3- und/oder 5-Stellung durch Methyl, Chlor, Difluormethyl oder Trifluormethyl substituiert ist; oder

15

Oxazol-5-yl, das gegebenenfalls in 2- und/oder 4-Stellung durch Methyl oder Chlor substituiert ist.

Gemäß einer weiteren bevorzugten Ausführungsform enthalten die 20 erfindungsgemäßen Mittel als Amidverbindung eine Verbindung der Formel I, worin R² für eine Phenylgruppe steht, die gegebenenfalls substituiert ist durch 1, 2 oder 3 der oben genannten Substituenten.

25 Gemäß einer weiteren bevorzugten Ausführungsform enthalten die erfindungsgemäßen Mittel als Amidverbindung eine Verbindung der Formel I, worin R² für eine Phenylgruppe steht, die in 2-Stellung einen der folgenden Substituenten aufweist: C₃-C₆-Alkyl, C₅-C₆-Cycloalkenyl, C₅-C₆-Cycloalkyloxy, Cyclo-

30 alkenyloxy, wobei diese Gruppen durch 1, 2 oder 3 $C_1\text{-}C_4\text{-}Alkyl$ -gruppen substituiert sein können,

Phenyl, das durch 1 bis 5 Halogenatome und/oder 1 bis 3 Gruppen, die unabhängig voneinander ausgewählt sind unter C_1 - C_4 -Alkyl,

35 C_1 - C_4 -Halogenalkyl, C_1 - C_4 -Alkoxy, C_1 - C_4 -Halogenalkoxy, C_1 - C_4 -Alkylthio und C_1 - C_4 -Halogenalkylthio, substituiert ist,

Indanyl oder Oxaindanyl, das gegebenenfalls durch 1, 2 oder 3 C_1 - C_4 -Alkylgruppen substituiert ist.

40

Gemäß einer weiteren bevorzugten Ausführungsform enthalten die erfindungsgemäßen Mittel als Amidverbindung eine Verbindung der Formel Ia,

$$\begin{array}{c} \text{A-CO-NH} \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ \end{array}$$

10 worin

A für

15
$$R^{3} \qquad N \qquad R^{4} \qquad O \qquad CH_{3}$$
20
$$R^{5} \qquad (A1) \qquad (A2) \qquad (A3)$$
25
$$R^{7} \qquad N \qquad R^{7} \qquad R^{7} \qquad R^{7} \qquad R^{7} \qquad (A6) \qquad R^{7} \qquad (A6) \qquad R^{7} \qquad (A6) \qquad R^{7} \qquad (A7) \qquad (A8)$$

35

steht;

- X für Methylen, Schwefel, Sulfinyl oder Sulfonyl (SO₂) steht,
- R³ für Methyl, Difluormethyl, Trifluormethyl, Chlor, Brom oder
- 40 Jod steht,
 - R4 für Trifluormethyl oder Chlor steht,
 - R⁵ für Wasserstoff oder Methyl steht,
 - R⁶ für Methyl, Difluormethyl, Trifluormethyl oder Chlor steht,
 - R⁷ für Wasserstoff, Methyl oder Chlor steht,
- 45 R8 für Methyl, Difluormethyl oder Trifluormethyl steht,
 - ${\tt R^9}$ für Wasserstoff, Methyl, Difluormethyl, Trifluormethyl oder Chlor steht,

 R^{10} für C_1 - C_4 -Alkyl, C_1 - C_4 -Alkoxy, C_1 - C_4 -Alkylthio oder Halogen steht.

Gemäß einer besonders bevorzugten Ausführungsform enthalten die 5 Mittel als Amidverbindung eine Verbindung der Formel Ib

$$\begin{array}{c|c}
\hline
 & CO-NH \\
\hline
 & R^4 & R^{11}
\end{array}$$
(Ib)

worin

10

15 R^4 für Halogen steht und R^{11} für Phenyl steht, das durch Halogen substituiert ist.

Brauchbare Amidverbindungen der Formel I sind in der EP-A-545 099 und 589 301, auf die hiermit in vollem Umfang Bezug genommen 20 wird, genannt.

Die Herstellung der Amidverbindungen der Formel I ist beispielsweise aus der EP-A-545 099 oder 589 301 bekannt oder kann nach analogen Verfahren erfolgen.

Als Komponente b) werden insbesondere die Verbindungen IIa gemäß der folgenden Tabelle 1 bevorzugt.

30

25

35

Tabelle 1

15	Nr.	R ¹²	R ¹³	R ¹⁴	R ¹⁵	R ¹⁶
	II.1	Н	Н	Cl	Н	2-F
	II.2	Н	Н	Cl	Н	2-C (CH ₃) ₃
	II.3	H	Н	Cl	Н	2-CH ₃
20	II.4	н	н	C1	Н	2-OCH ₃
	II.5	Н	Н	Cl	Н	3-F
	II.6	Н	Н	Cl	Н	3-C1
	II.7	Н	Н	C1	Н	3-CF ₃
25	II.8	Н	Н	C1	Н	3-CN
	II.9	Н	Н	C1	Н	3-OCH ₃
	II.10	Н	Н	C1	Н	3-Phenyl
	II.11	Н	Н	Cl	Н	4-Cl
30	II.12	Н	Н	Cl	Н	4-Br
30	II.13	Н	Н	Cl	Н	4-CF ₃
	II.14	Н	Н	C1	Н	4-CH ₃
	II.15	Н	Н	C1	Н	4-CH(CH ₃) ₂
	II.16	H	Н	Cl	Н	4-CN
35	II.17	Н	Н	Cl	Н	2-C1-4-F
	II.18	Н	Н	Cl	Н	2,4-di-Br
	II.19	H	Н	Cl	Н	2,4-di-NO ₂
	II.20	Н	Н	C1	Н	2-CH ₃ -4-F
40	II.21	Н	Н	Cl	Н	2,6-di-F
	II.22	Н	Н	Cl	Н	2,4,6-tri-CH ₃
	II.23	F	Н	Н	Н	4-F
	II.24	Cl	Н	Н	н	4-F
45	II.25	NO ₂	Н	Н	Н	4-F
-	II.26	Н	F	Н	Н	4-F
	II.27	Н	Cl	Н	Н	4-F

	Nr.	R ¹²	R ¹³	R ¹⁴	R ¹⁵	R ¹⁶
	II.28	H	CH ₃	Н	Н	4-F
-	II.29	H	NO ₂	Н	Н	4-F
5	II.30	Н	OC ₂ H ₅	Н	Н	4-F
	II.31	Н	Н	F	Н	4-F
	II.32	Н	Н	Cl	H	4-F
	II.33	Н	Н	Br	Н	4-F
10	II.34	Н	Н	NO ₂	Н	4-F
	II.35	H	H	OCF ₃	Н	4-F
	II.36	Н	Н	C ₂ H ₅	Н	4-F
	II.37	Н	Н	SCF ₃	Н	4-F
15	II.38	Н	H	O-C ₂ H ₅	Н	4-F
	II.39	Н	Н	н .	F	4-F
	II.40	Н	Н	Н	Cl	4-F
	II.41	Н	Н	Н	CF3	4-F
20	II.42	F	Н	F	Н	4-F
	II.43	O-CH ₃	Н	O-CH ₃	H ·	4-F
	II.44	Cl	F	Н	Н	4-F
	II.45	Cl	C1	Н	H	4-F
25	II.46	Cl	CH₃	Н	Н	4-F
25	II.47	Н	Br	Н	Cl	4-F
	II.48	Н	C1	H	ОН	4-F
	II.49	Н	0-СН3	Н	NO ₂	4-F
	II.50	Н	F	Cl	Н	4-F
30	II.51	H	CH ₃	Cl	Н	4-F
	II.52	H	Н	Cl	Cl	4-F
	II.53	C1	Н	Н	Cl	4-F
	II.54	Cl	F	C1	Н	4-F
35	11.55	н	Н	Cl	CN	4-F
	II.56	Cl	CH ₃	Cl	Н	4-F
	II.57	C1	Cl	Cl	H	4-F
	II.58	Cl	Cl	Cl	Cl	4-F
40	II.59	H	Н	H	C1	2-F-4-Br
	II.60	Н	H	Н	C1	2,3-di-CH ₃
	II.61	Н	Н	Н	Cl	2-F-4-Cl
	II.62	Н	H	н	Cl	2,4-di-Cl-6-F
45	II.63	H	H	H	Cl	2,4-di-F
4J	II.64	H	H	H	C1	2,4-di-CH ₃
	II.65	Н	Н	Н	C1	2-C ₂ H ₅

	Nr.	R ¹²	R ¹³	R ¹⁴	R15	R16
	II.66	Н	н	Н	Cl	2-CH ₃ -4-F
	II.67	Н	Н	Н	Cl	3-CH ₃ -4-C1
5	II.68	Н	Н	C1	Н	Н
	II.69	Cl	Н	C1	Н	н
	II.70	Н	Н	Cl	Н	4-C(CH ₃) ₃

10 Ganz besonders bevorzugt sind die Verbindungen IIa gemäß
Tabelle 2 sowie das Hydrochlorid und das N-Oxid der darin genannten Verbindung 2.78.

Tabelle 2

15

	Nr.	R ¹²	R ¹³	R ¹⁴	R15	R ¹⁶
	II.71	Н	Н	Cl	Н	2-C1
20	II.72	Н	Н	Cl	Н	2-Br
	II.73	Н	H	C1	Н	2-CN
	II.74	Н	Н	Cl	н	2-CF ₃
	II.75	Н	Н	Cl	Н	2-NO ₂
25	II.76	Н	Н	Cl	Н	4-F
4 5	II.77	Н	Н	Cl	Н	2,4-di-F
	II.78	C1	Н	Cl	Н	4-F
	II.79	Н	Н	Н	Cl	2-C1-4-F
	II.80	CH ₃	Н	СН ₃	Н	4-F

30

Die in oder bei den Tabellen 1 und 2 genannten Verbindungen der Formel IIa sind bekannt aus US-A 5 240 940 und/oder ACS Sympos. Ser. 443, Seite 538 bis Seite 552 (1991).

- 35 Unter den Verbindungen der Formel III sind solche bevorzugt, bei denen X^1 eine C_1 - C_4 -Halogenalkyl, insbesondere eine Trifluormethylgruppe und X^2 und X^3 ein Wasserstoffatom oder eine Halogengruppe, insbesondere ein Wasserstoffatom darstellen. X^4 und X^5 sind bevorzugt Wasserstoff, Halogen (insbesondere Cl oder F),
- 40 $^{\rm C}_{\rm 1}$ -C_4-Alkoxy (insbesondere Methoxy oder Ethoxy), C_1-C_4-Alkylthio (insbesondere Methylthio oder Ethylthio), C_1-C_4-Halogenalkyl (insbesondere Trifluormethyl) oder C_1-C_4-Halogenalkoxy (insbesondere Trifluormethoxy).
- 45 Als Substituenten R^{19} werden C_1 - C_4 -Alkyl (Methyl, Ethyl, n- und i-Propyl und t-Butyl), C_1 - C_4 -Alkylen- C_3 - C_7 -Cycloalkyl, C_1 - C_4 -Alkenyl (insbesondere Ethenyl, Propenyl und Butenyl, die insbesondere mit

15

mit Halogen substituiert sein.

Halogen (vorzugsweise Cl) substituiert sein können), Propinyl, Cyanomethyl und Methoxymethyl bevorzugt. Unter den C₁-C₄-Alkylen-C₃-C₇-Cycloalkylsubstituenten sind insbesondere methylen-substituierte Verbindungen, insbesondere Methylencyclopropyl, 5 Methylencyclopentyl, Methylencyclohexyl und Methylencyclohexenyl bevorzugt. Die Ringe in diesen Substituenten können vorzugsweise

Als Substituenten R²⁰ sind neben Phenyl (ggf. substituiert) ins10 besondere Thienyl, Pyrazolyl, Pyrrolyl, Imidazolyl, Thiazolyl,
Furyl, Pyridazinyl und Pyrimidinyl zu nennen. Bevorzugte
Substituenten an diesen Ringsystemen sind Halogen (insbesondere F
und Cl), C₁-C₄-Alkoxy (insbesondere Methoxy) und C₁-C₄-Alkyl (insbesondere Methyl, Ethyl). Die Zahl der Ringsubstituenten kann 1
15 bis 3, insbesondere 1 bis 2 betragen. Phenyl oder substituiertes
Phenyl wird besonders bevorzugt.

Bevorzugte Substituenten R^{21} und R^{22} sind Wasserstoff, F, Cl, Methyl, Ethyl, Methoxy, Thiomethyl und N-Methylamino. R^3 und R^4 20 können auch zusammen eine Gruppierung =0 bilden.

Bevorzugte Verbindungen der Formel III sind den Tabellen der bereits erwähnten WO 96/019442 zu entnehmen. Von diesen wiederum sind insbesondere die in der nachfolgenden Tabelle 3 aufgeführten 25 Verbindungen besonders bevorzugt (R²¹ und R²² sind jeweils Wasserstoff).

Tabelle 3:

30	Nr.	X ¹	X ²	Х3	X ⁴	X ⁵	R ¹⁹	R ²⁰
•	III.1	CF ₃	Н	Н .	Н	Н	Ethyl	Ph-4-OMe
	III.2	CF ₃	Н	Н	н	Н	Methyl	Ph-4-OMe
	III.3	CF ₃	Н	Н	Н	Н	-CH ₂ -cPr	2-Thienyl
25	III.4	CF ₃	Н	Н	Н	Н	-CH ₂ -cPr	3-Thienyl
35	III.5	CF ₃	H	Н	Н	Н	-CH ₂ -cPr	Ph-2,4-F ₂
	III.6	CF ₃	Н	Н	н	Н	-CH ₂ -cPr	Ph-2-F
	III.7	CF ₃	Н	Н	Н	Н	-CH ₂ -cPr	Ph-2-F-4-OMe
	III.8	CF ₃	Н	Н	Н	Н	-CH ₂ -cPr	Ph-3-Me
40	III.9	CF ₃	Н	Н	Н	Н	-CH ₂ -cPr	Ph-3-Me-4-OMe
	III.10	CF ₃	Н	H	н	Н	-CH ₂ -cPr	Ph-4-F
	III.11	CF ₃	Н	Н	H	Н	-CH ₂ -cPr	Ph-4-Me
	III.12	CF ₃	Н	Н	Н	Н	-CH ₂ -cPr	Ph-4-OMe
45	III.13	CF ₃	H	Н	Н	Н	-CH ₂ -cPr	Ph
	III.14	CF ₃	н	Н	Н	Н	-CH ₂ -CH=CH ₂	Ph
	III.15	CF ₃	Н	н	Н	Н	-CH ₂ -CH=CH ₂	Ph-4-OMe

		· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·						
	Nr.	X ¹	Х2	X3	X ⁴	X ⁵	R ¹⁹	R ²⁰
	III.16	CF ₃	H	H	Н	H	-CH ₂ -CH=CCl ₂	Ph-4-OMe
	III.17	CF ₃	H	Н	Н	F	-CH ₂ -CH ₃	Ph-4-OMe
5	III.18	CF ₃	H	Н	H	F	-CH ₂ CH ₃	Ph
	III.19	CF ₃	н	H	H	F	-CH ₃	Ph-4-OMe
	III.20	CF ₃	Н	н	H	F	-CH ₂ -cPr	Ph .
	III.21	CF ₃	Н	H	H	F	-CH ₂ -cPr	Ph-2-F
10	III.22	CF ₃	Н	Н	Н	F	-CH ₂ -cPr	Ph-2,4-F ₂
10	III.23	CF ₃	Н	Н	H	F	-CH ₂ -cPr	Ph-2-F-3-Me
	III.24	CF ₃	Н	н	н	F	-CH ₂ -cPr	Ph-2-F-4-OMe
	III.25	CF ₃	Н	Н	Н	F	-CH ₂ -cPr	Ph-3,5-Me ₂
15	III.26	CF ₃	Н	н	Н	F	-CH ₂ -cPr	3-Methyl-pyra- zol-1-yl
	III.27	CF ₃	Н	Н	Н	F	-CH ₂ -cPr	3-Methyl- 2-thienyl
	III.28	CF ₃	Н	Н	Н	F	-CH ₂ -cPr	2-Thienyl
	III.29	CF ₃	Н	Н	Н	F	-CH ₂ -cPr	3-Thienyl
20	III.30	CF ₃	Н	Н	н	F	-CH ₂ -CHF ₂	Ph-4-OMe
	III.31	CF ₃	H	Н	Н	F	-CH ₂ -OCH ₃	Ph-4-OMe
	III.32	CF ₃	H	H	Н	F	-CH ₂ -OCH ₃	Ph
	III.33	CF ₃	H	Н	н	F	-CH ₂ CN	Ph-4-Ome
25	III.34	CF ₃	Н	Н	Н	F	-CH ₂ CN	Ph
	III.35	CF ₃	H	H	Н	F	-CH ₂ -C≡CH	Ph
	III.36	CF ₃	Н	н	Н	F	-CH ₂ -C≡CH	Ph-4-OMe
	III.37	CF ₃	н	Н	Н	F	-CH ₂ -C≡CH	Ph-2-F
30	III.38	CF ₃	Н	Н	Н	F	-CH ₂ -C≡CH	Ph-4-Me
	III.39	CF ₃	Н	Н	Н	F	-CH ₂ -C≡CH	2-Thienyl
	III.40	CF ₃	H	Н	Н	F	-СH ₂ -С≡СН	Ph-2-F-4-OMe
	III.41	CF ₃	H	н	Н	F	i-Propyl	Ph
35	III.42	CF ₃	Н	Н	н	F	n-Butyl	Ph
33	III.43	CF ₃	H	H	н	F	n-Propyl	Ph
	III.44	CF ₃	H	Н	н	F	t-Butyl	Ph
	III.45	CF ₃	H	Н	Н	Cl	-СН3	
	III.46	CF ₃	Н	Н	Н	Cl	-CH ₂ CN	Ph-4-OMe
40	III.47	CF ₃	H	H	Н	Cl	-CH ₂ -OMe	Ph-4-OMe
	III.48	CF ₃	Н	H	Н	C1	-CH ₂ -cPr	Ph
	III.49	CF ₃	Н	Н	Н	Cl	-CH ₂ -cPr	3-Methyl-pyra- zol-1-yl
45	III.50	CF ₃	H	Н	Н	C1	-CH ₂ -cPr	2-Thienyl
	III.51	CF ₃	H	Н	Н	Cl	-CH ₂ -cPr	Ph-2,4-F ₂
	111.52	CF ₃	Н	н	Н	C1	-CH ₂ -C≡CH	Ph-4-OMe

	WO 33/31:	,00			17			PC1/EP98/08223
	Nr.	X1	Х2	X ³	X4	X ⁵	R ¹⁹	R ²⁰
	III.53	CF ₃	Н	Н	Н	CF ₃	-CH ₃	Ph-4-OMe
	III.54	CF ₃	Н	Н	Н	CF ₃	-CH ₂ CH ₂ Cl	Ph-4-OMe
5	III.55	CF ₃	Н	Н	Н	CF ₃	-CH ₂ -cPr	2-Thienyl
:	III.56	CF ₃	Н	Н	Н	CF ₃	-CH ₂ -cPr	Ph-2-F-5-Me
	III.57	CF ₃	Н	Н	Н	CF ₃	-CH ₂ -cPr	Ph-4-OMe
	III.58	CF ₃	Н	Н	Н	CF ₃	-CH ₂ -cPr	Ph
10	III.59	CF ₃	Н	Н	Н	OCH ₃	-CH ₂ CH ₃	Ph-4-OMe
10	III.60	CF ₃	Н	Н	Н	OCH ₃	-CH ₂ -cPr	Ph-4-OMe
	III.61	CF ₃	Н	Н	Н	OCH ₃	-CH ₂ -cPr	Ph
	III.62	CF ₃	Н	Н	Н	SCH ₃	-CH ₂ -cPr	Ph
	III.63	CF ₃	Н	Н	Н	SCH ₃	-CH ₂ -cPr	Ph-4-Ome
15	III.64	CF ₃	Н	Н	C1	F	-CH ₂ -CH ₂ C1	Ph
	III.65	CF ₃	Н	H	Cl	F	-CH ₂ -CH=CH ₂	Ph-4-OMe
	III.66	CF ₃	Н	Н	C1	F	-CH ₂ -cPr	2-Thienyl
	III.67	CF ₃	Н	Н	Cl	F	-CH ₂ -cPr	Ph-2-F
20	III.68	CF ₃	Н	Н	C1	F	-CH ₂ -cPr	Ph
	III.69	CF ₃	Н	Н	Cl	F	-CH ₂ -cPr	Ph-2-F-5-Me
	III.70	CF ₃	Н	Н	Cl	Cl	-CH ₂ -CH=CH ₂	Ph-4-OMe
	III.71	CF ₃	Н	Н	C1	Cl	-CH ₂ CH ₂ C1	Ph
25	III.72	CF ₃	Н	Н	Cl	Cl	-СH ₂ СН ₃	Ph-2-F-5-Me
	III.73	CF ₃	Н	H	Cl	C1	-CH ₂ -cPr	Ph-3,5-Me ₂
	III.74	CF ₃	Н	H	SCH ₃	F	-CH ₂ -cPr	Ph-4-OMe
	III.75	CF ₃	Н	Н	OCH ₃	F	-CH ₂ -cPr	Ph-4-OMe
30	III.76	CF ₃	H	F	H	Н	-CH ₂ -cPr	Ph
30	III.77	CF ₃	Н	F	Н	H	-CH ₂ -CH ₃	Ph-4-OMe
	III.78	CF ₃	Н	Н	F	F	-CH ₂ CH ₃	Ph
	III.79	CF ₃	Н	Н	F	F	-CH ₂ -CH ₂ Cl	Ph-2-F-5-Me
25	III.80	CF ₃	H	Н	F	F	-CH ₂ -OCH ₃	Ph-4-OMe
35	III.81	CF ₃	H	Н	F	F	-CH ₂ -cPr	Ph
	III.82	CF ₃	Н	H	F	F	-CH ₂ -cPr	3-Methyl-pyra- zol-1-yl
	III.83	CF ₃	Н	H	F	F	-CH ₂ -cPr	3-Methyl- 2-thienyl
40	III.84	CF ₃	Н	Н	F	F	-CH ₂ -cPr	Ph-2-F-3-Me
	III.85	CF ₃	H	Н	F	F	-CH ₂ -cPr	Ph-2-F-4-OMe
	III.86	CF ₃	H	H	F	F	-CH ₂ -cPr	Ph-2-F-5-Me
	III.87	CF ₃	Н	H	F	F	-CH ₂ -cPr	Ph-4-OMe
45	III.88	CF ₃	Н	н	F	F	-CH ₂ -cPr	Ph-4F
	III.89	CF ₃	H	Н	F	F	i-Propyl	Ph-4-OMe
į	III.90	CF ₃	Н	Н	F	F	n-Butyl	Ph-4-OMe

18

	Nr.	X1	X ²	Х3	X ⁴	X ⁵	R ¹⁹	R ²⁰
5	III.91	CF ₃	Н	Н	F	F	-CH ₂ -C≡CH	Ph-4-OMe
	III.92	CF ₃	Н	Н	CF ₃	F	-СН3	Ph-4-OMe
	III.93	CF ₃	Н	Н	CF ₃	F	-CH ₂ -CH=CH ₂	Ph
	III.94	CF ₃	н	Н	CF ₃	F	-CH ₂ -cPr	Ph
	III.95	CF ₃	Н	H	Cl	C1	-CH ₂ -CHxe-3	Ph
	III.96	CF ₃	Н	Н	F	H	-CH ₂ -cPr	Ph-4-F
10	III.97	CF ₃	Н	н	C1.	Cl	-CH ₂ -cHex	Ph
10	III.98	CF ₃	Н	Н	H	F	-CH ₂ -SCH ₃	Ph
	III.99	CF ₃	Н	Н	H	F	-CH ₂ -SOCH ₃	Ph
	III.100	CF ₃	Н	Н	Н	F	-CH ₂ -SO ₂ CH ₃	Ph
	III.101	CF ₃	Н	Н	н	F	-CH ₂ -NHMe	Ph
15	III.102	CF ₃	H	Н	Н	F	CH ₂ -CONH ₂	Ph
	III.103	CF ₃	Н	H	Н	F	CH ₂ CON (CH ₃) ₂	Ph
	L	<u> </u>	<u> </u>	<u> </u>	L	<u> </u>		<u> </u>

In der vorstehenden Tabelle steht cPr für Cyclopropyl, cHxe-n für 20 in Position n ungesättigtes Cyclohexenyl, c-Hex für Cyclohexyl und Ph für Phenyl.

Besonders bevorzugt werden Verbindungen III, in denen R¹⁹ für einen Rest CH₂-cPr und R²⁰ für einen ggf. substituierten Phenylzest steht. Von diesen wiederum bevorzugt sind die Verbindungen, in denen X⁴ und X5 Halogen, vorzugsweise F, bedeuten. Die physikalischen Daten dieser Verbindungen sowie Verfahren zu deren Herstellung sind der bereits erwähnten WO 96/19442 zu entnehmen.

30

Um die synergistische Wirkung zu entfalten, genügt bereits ein geringer Anteil an Amidverbindung der Formel I. Vorzugsweise setzt werden Amidverbindung und Wirkstoff der Formel II und/oder III in einem Gewichtsverhältnis im Bereich von 50:1 bis 1:50,

- 35 insbesondere 10:1 bis 1:10 eingesetzt. Dabei ist es auch möglich, ternäre Mischungen zu verwenden, die neben Amidverbindungen I sowohl Verbindungen II als auch Verbindungen III enthalten. In derartigen Mischungen liegt das Mischungsverhältnis der Verbindungen II und III untereinander in der Regel im Bereich von 50:1 bis 40 1:50, vorzugsweise 10:1 bis 1:10.
- Die Verbindungen II sind wegen des basischen Charakters der in ihnen enthaltenden Stickstoffatome in der Lage, mit anorganischen oder organischen Säuren oder mit Metallionen Salze oder Addukte 45 zu bilden.

Beispiele für anorganische Säuren sind Halogenwasserstoffsäuren wie Fluorwasserstoff, Chlorwasserstoff, Bromwasserstoff und Jodwasserstoff, Schwefelsäure, Phosphorsäure und Salpetersäure.

- 5 Als organischen Säuren kommen beispielsweise Ameisensäure, Kohlensäure und Alkansäuren wie Essigsäure, Trifluoressigsäure, Trichloressigsäure und Propionsäure sowie Glycolsäure, Thiocyansäure, Milchsäure, Bernsteinsäure, Zitronensäure, Benzoesäure, Zimtsäure, Oxalsäure, Alkylsulfonsäuren (Sulfonsäuren mit gerad-
- 10 kettigen oder verzweigten Alkylresten mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen), Arylsulfonsäuren oder -disulfonsäuren (aromatische Reste wie Phenyl und Naphthyl welche eine oder zwei Sulfonsäuregruppen tragen), Alkylphosphonsäuren (Phosphonsäuren mit geradkettigen oder verzweigten Alkylresten mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen),
- 15 Arylphosphonsäuren oder -diphosphonsäuren (aromatische Reste wie Phenyl und Naphthyl welche eine oder zwei Phosphorsäurereste tragen), wobei die Alkyl- bzw. Arylreste weitere Substituenten tragen können, z.B. p-Toluolsulfonsäure, Salizylsäure, p-Aminosalizylsäure, 2-Phenoxybenzoesäure, 2-Acetoxybenzoesäure etc.

- Als Metallionen kommen insbesondere die Ionen der Elemente der ersten bis achten Nebengruppe, vor allem Chrom, Mangan, Eisen, Kobalt, Nickel, Kupfer, Zink und daneben der zweiten Hauptgruppe, vor allem Calcium und Magnesium, der dritten und vierten Haupt-
- 25 gruppe, insbesondere Aluminium, Zinn und Blei in Betracht. Die Metalle können dabei gegebenenfalls in verschiedenen ihnen zukommenden Wertigkeiten vorliegen.
- Bevorzugt setzt man bei der Bereitstellung der Mischungen die 30 reinen Wirkstoffe I und II ein, denen man weitere Wirkstoffe gegen Schadpilze oder gegen andere Schädlinge wie Insekten, Spinntiere oder Nematoden oder auch herbizide oder wachstumsregulierende Wirkstoffe oder Düngemittel beimischen kann.
- 35 Die Mischungen aus den Verbindungen I und II und/oder III bzw. die Verbindungen I und II und/oder III gleichzeitig, gemeinsam oder getrennt angewandt, zeichnen sich durch eine hervorragende Wirkung gegen ein breites Spektrum von pflanzenpathogenen Pilzen, insbesondere aus der Klasse der Ascomyceten, Basidiomyceten,
- 40 Phycomyceten und Deuteromyceten aus. Sie sind z.T. systemisch wirksam und können daher auch als Blatt- und Bodenfungizide eingesetzt werden.
- Besondere Bedeutung haben sie für die Bekämpfung einer Vielzahl 45 von Pilzen an verschiedenen Kulturpflanzen wie Baumwolle, Gemüsepflanzen (z.B. Gurken, Bohnen, Tomaten, Kartoffeln und Kürbisgewächse), Gerste, Gras, Hafer, Bananen, Kaffee, Mais, Obst-

pflanzen, Reis, Roggen, Soja, Wein, Weizen, Zierpflanzen, Zuckerrohr sowie an einer Vielzahl von Samen.

20

Insbesondere eignen sie sich zur Bekämpfung der folgenden 5 pflanzenpathogenen Pilze: Erysiphe graminis (echter Mehltau) an Getreide, Erysiphe cichoracearum und Sphaerotheca fuliginea an Kürbisgewächsen, Podosphaera leucotricha an Äpfeln, Uncinula necator an Reben, Puccinia-Arten an Getreide, Rhizoctonia-Arten an Baumwolle, Reis und Rasen, Ustilago-Arten an Getreide und Zuk-

- 10 kerrohr, Venturia inaequalis (Schorf) an Äpfeln, Helminthosporium-Arten an Getreide, Septoria nodorum an Weizen, Botrytis cinera (Grauschimmel) an Erdbeeren, Gemüse, Zierpflanzen und Reben, Cercospora arachidicola an Erdnüssen, Pseudocercosporella herpotrichoides an Weizen und Gerste, Pyricularia oryzae an Reis,
- 15 Phytophthora infestans an Kartoffeln und Tomaten, Plasmopara viticola an Reben, Pseudoperonospora-Arten in Hopfen und Gurken, Alternaria-Arten an Gemüse und Obst, Mycosphaerella-Arten in Bananen sowie Fusarium- und Verticillium-Arten.
- 20 Besonders bevorzugt sind die erfindungsgemäßen Mischungen zur Bekämpfung von echten Mehltaupilzen in Reben- und Gemüsekulturen sowie in Zierpflanzen und Getreide einsetzbar.

Die Verbindungen I und II und/oder III können gleichzeitig, und 25 zwar gemeinsam oder getrennt, oder nacheinander aufgebracht werden, wobei die Reihenfolge bei getrennter Applikation im allgemeinen keine Auswirkung auf den Bekämpfungserfolg hat.

Die Aufwandmengen der erfindungsgemäßen Mischungen liegen, vor 30 allem bei landwirtschaftlichen Kulturflächen, je nach Art des gewünschten Effekts bei 0,01 bis 8 kg/ha, vorzugsweise 0,1 bis 5 kg/ha, insbesondere 0,5 bis 3,0 kg/ha.

Die Aufwandmengen liegen dabei für die Verbindungen I bei 0,01 35 bis 2,5 kg/ha, vorzugsweise 0,05 bis 2,5 kg/ha, insbesondere 0,1 bis 1,0 kg/ha.

Die Aufwandmengen für die Verbindungen II und/oder III liegen entsprechend bei 0,001 bis 5 kg/ha, vorzugsweise 0,005 bis 40 2 kg/ha, insbesondere 0,01 bis 1,0 kg/ha.

Bei der Saatgutbehandlung werden im allgemeinen Aufwandmengen an Mischung von 0,001 bis 250 g/kg Saatgut, vorzugsweise 0,01 bis 100 g/kg, insbesondere 0,01 bis 50 g/kg verwendet.

Sofern für Pflanzen pathogene Schadpilze zu bekämpfen sind, erfolgt die getrennte oder gemeinsame Applikation der Verbindungen I und II und/oder III oder der Mischungen aus den Verbindungen I und II und/oder III durch Besprühen oder Bestäuben der Samen, der Pflanzen oder der Böden vor oder nach der Aussaat der Pflanzen oder vor oder nach dem Auflaufen der Pflanzen.

Die erfindungsgemäßen fungiziden synergistischen Mischungen bzw. die Verbindungen I und II und/oder III können beispielsweise in 10 Form von direkt versprühbaren Lösungen, Pulver und Suspensionen oder in Form von hochprozentigen wäßrigen, öligen oder sonstigen Suspensionen, Dispersionen, Emulsionen, Öldispersionen, Pasten, Stäubemitteln, Streumitteln oder Granulaten aufbereitet und durch Versprühen, Vernebeln, Verstäuben, Verstreuen oder Gießen angewendet werden. Die Anwendungsform ist abhängig vom Verwendungszweck; sie soll in jedem Fall eine möglichst feine und gleichmäßige Verteilung der erfindungsgemäßen Mischung gewährleisten.

Die Formulierungen werden in bekannter Weise hergestellt, z.B. 20 durch Verstrecken des Wirkstoffs mit Lösungsmitteln und/oder Trägerstoffen, gewünschtenfalls unter Verwendung von Emulgiermitteln und Dispergiermitteln, wobei im Falle von Wasser als Verdünnungsmittel auch andere organische Lösungsmittel als Hilfslösungsmittel verwendet werden können. Als Hilfsstoffe kommen da-25 für im wesentlichen in Betracht: Lösungsmittel wie Aromaten (z.B. Xylol), chlorierte Aromaten (z.B. Chlorbenzole), Paraffine (z.B. Erdölfraktionen), Alkohole (z.B. Methanol, Butanol), Ketone (z.B. Cyclohexanon), Amine (z.B. Ethanolamin, Dimethylformamid) und Wasser; Trägerstoffe wie natürliche Gesteinsmehle (z.B. Kaoline, 30 Tonerden, Talkum, Kreide) und synthetische Gesteinsmehle (z.B. hochdisperse Kieselsäure, Silikate); Emulgiermittel wie nichtionogene und anionische Emulgatoren (z.B. Polyoxyethylen-Fettalkohol-Ether, Alkylsulfonate und Arylsulfonate) und Dispergiermittel wie Ligninsulfitablaugen und Methylcellulose.

Als oberflächenaktive Stoffe kommen die Alkali-, Erdalkali-, Ammoniumsalze von aromatischen Sulfonsäuren, z.B. Lignin-, Phenol-, Naphthalin- und Dibutylnaphthalinsulfonsäure, sowie von Fettsäuren, Alkyl- und Alkylarylsulfonaten, Alkyl-, Laurylether-und Fettalkoholsulfaten, sowie Salze sulfatierter Hexa-, Hepta- und Octadecanole oder Fettalkoholglycolethern, Kondensations-produkte von sulfoniertem Naphthalin und seinen Derivaten mit Formaldehyd, Kondensationsprodukte des Naphthalins bzw. der Naphthalinsulfonsäuren mit Phenol und Formaldehyd, Polyoxy- ethylenoctylphenolether, ethoxyliertes Isooctyl-, Octyl- oder Nonylphenol, Alkylphenol- oder Tributylphenylpolyglycolether,

Alkylarylpolyetheralkohole, Isotridecylalkohol, Fettalkohol-

WO 99/31980 22

ethylenoxid- Kondensate, ethoxyliertes Rizinusöl, Polyoxyethylenalkylether oder Polyoxypropylen, Laurylalkoholpolyglycoletheracetat, Sorbitester, Lignin-Sulfitablaugen oder Methylcellulose in Betracht.

PCT/EP98/08223

5

Pulver Streu- und Stäubemittel können durch Mischen oder gemeinsames Vermahlen der Verbindungen I oder II und/oder III oder der Mischung aus den Verbindungen I und II und/oder III mit einem festen Trägerstoff hergestellt werden.

10

Granulate (z.B. Umhüllungs-, Imprägnierungs- oder Homogengranulate) werden üblicherweise durch Bindung des Wirkstoffs oder der Wirkstoffe an einen festen Trägerstoff hergestellt.

- 15 Als Füllstoffe bzw. feste Trägerstoffe dienen beispielsweise Mineralerden wie Silicagel, Kieselsäuren, Kieselgele, Silikate, Talkum, Kaolin, Kalkstein, Kalk, Kreide, Bolus, Löß, Ton, Dolomit, Diatomeenerde, Calcium- und Magnesiumsulfat, Magnesiumoxid, gemahlene Kunststoffe, sowie Düngemittel wie Ammoniumsulfat,
- 20 Ammoniumphosphat, Ammoniumnitrat, Harnstoffe und pflanzliche Produkte wie Getreidemehl, Baumrinden-, Holz- und Nußschalenmehl, Cellulosepulver oder andere feste Trägerstoffe.

Die Formulierungen enthalten im allgemeinen 0,1 bis 95 Gew.-%,
25 vorzugsweise 0,5 bis 90 Gew.-% einer der Verbindungen I oder II
und/oder III bzw. der Mischung aus den Verbindungen I und II und/
oder III. Die Wirkstoffe werden dabei in einer Reinheit von 90%
bis 100%, vorzugsweise 95% bis 100% (nach NMR- oder HPLC-Spektrum) eingesetzt.

30

Die Anwendung der Verbindungen I und II und/oder III, der Mischungen oder der entsprechenden Formulierungen erfolgt so, daß man die Schadpilze, deren Lebensraum oder die von ihnen freizuhaltenden Pflanzen, Samen, Böden, Flächen, Materialien oder Räume 35 mit einer fungizid wirksamen Menge der Mischung, bzw. der Verbindungen I und II und/oder III bei getrennter Ausbringung, behandelt.

Die Anwendung kann vor oder nach dem Befall durch die Schadpilze 40 erfolgen.

Beispiele für solche Zubereitungen, welche die Wirkstoffe enthalten, sind:

45 I. eine Lösung aus 90 Gew.-Teilen der Wirkstoffe und 10 Gew.Teilen N-Methylpyrrolidon, die zur Anwendung in Form kleinster Tropfen geeignet ist;

23

- II. eine Mischung aus 20 Gew.-Teilen der Wirkstoffe, 80 Gew.-Teilen Xylo1, 10 Gew.-Teilen des Anlagerungsproduktes von 8 bis 10 Mol Ethylenoxid an 1 Mol Ölsäure-N-monoethanolamid, 5 Gew.-Teilen Calciumsalz der Dodecylbenzolsulfonsäure,
- 5 Gew.-Teilen des Anlagerungsproduktes von 40 Mol Ethylenoxid an 1 Mol Ricinusöl; durch feines Verteilen der Lösung in Wasser erhält man eine Dispersion;
 - III. eine wäßrige Dispersion aus 20 Gew.-Teilen der Wirkstoffe, 40 Gew.-Teilen Cyclohexanon, 30 Gew.-Teilen Isobutanol,
- 20 Gew.-Teilen des Anlagerungsproduktes von 40 Mol Ethylenoxid an 1 Mol Ricinusöl;
 - IV. eine wäßrige Dispersion aus 20 Gew.-Teilen der Wirkstoffe, 25 Gew.-Teilen Cyclohexanol, 65 Gew.-Teilen einer Mineralölfraktion vom Siedepunkt 210 bis 280°C und 10 Gew.-Teilen
- des Anlagerungsproduktes von 40 Mol Ethylenoxid an 1 Mol Ricinusöl;
 - V. eine in einer Hammermühle vermahlene Mischung aus 80 Gew.Teilen der Wirkstoffe, 3 Gew.-Teilen des Natriumsalzes der
 Diisobutylnaphthalin-1-sulfonsäure, 10 Gew.-Teilen des
- Natriumsalzes einer Ligninsulfonsäure aus einer Sulfitablauge und 7 Gew.-Teilen pulverförmigem Kieselsäuregel; durch feines Verteilen der Mischung in Wasser erhält man eine Spritzbrühe;
- VI. eine innige Mischung aus 3 Gew.-Teilen der Wirkstoffe und 97 Gew.-Teilen feinteiligem Kaolin; dieses Stäubemittel enthält 3 Gew.-% Wirkstoff;
 - VII. eine innige Mischung aus 30 Gew.-Teilen der Wirkstoffe, 92 Gew.-Teilen pulverförmigem Kieselsäuregel und 8 Gew.-Teilen Paraffinöl, das auf die Oberfläche dieses Kieselsäuregels gesprüht wurde; diese Aufbereitung gibt dem Wirkstoff eine
- gesprüht wurde; diese Aufbereitung gibt dem Wirkstoff eine gute Haftfähigkeit;
 - VIII. eine stabile wäßrige Dispersion aus 40 Gew.-Teilen der Wirkstoffe, 10 Gew.-Teilen des Natriumsalzes eines Phenolsulfonsäure-Harnstoff-Formaldehyd-Kondensates, 2 Gew.-Tei-
- len Kieselgel und 48 Gew.-Teilen Wasser, die weiter verdünnt werden kann;
 - IX. eine stabile ölige Dispersion aus 20 Gew.-Teilen der Wirkstoffe, 2 Gew.-Teilen des Calciumsalzes der Dodecylbenzolsulfonsäure, 8 Gew.-Teilen Fettalkohol-polyglykolether,
- 20 Gew.-Teilen des Natriumsalzes eines Phenolsulfonsäure-Harnstoff-Formaldehydkondensates und 88 Gew.-Teilen eines paraffinischen Mineralöls.

Anwendungsbeispiel

45

Die synergistische Wirkung der erfindungsgemäßen Mischungen läßt sich durch die folgenden Versuche zeigen:

24

Die Wirkstoffe werden getrennt oder gemeinsam als 10%ige Emulsion in einem Gemisch aus 63 Gew.-% Cyclohexanon und 27 Gew.-% Emulgator aufbereitet und entsprechend der gewünschten Konzentration mit Wasser verdünnt.

Die Auswertung erfolgt durch Feststellung der befallenen Blattflächen in Prozent. Diese Prozent-Werte werden in Wirkungsgrade umgerechnet. Der Wirkungsgrad (W) wird nach der Formel von Abbot 10 wie folgt bestimmt:

$$W = (1 - \alpha) \cdot 100/\beta$$

 α entspricht dem Pilzbefall der behandelten Pflanzen in % und entspricht dem Pilzbefall der unbehandelten (Kontroll-) Pflanzen in %

Bei einem Wirkungsgrad von 0 entspricht der Befall der behandelten Pflanzen demjenigen der unbehandelten Kontrollpflanzen; bei einem Wirkungsgrad von 100 wiesen die behandelten Pflanzen keinen Befall auf.

Die zu erwartenden Wirkungsgrade der Wirkstoffmischungen wurden nach der Colby Formel [R.S. Colby, Weeds <u>15</u>, 20-22 (1967)] ermittelt und mit den beobachteten Wirkungsgraden verglichen.

Colby Formel:
$$E = x + y - x \cdot y/100$$

- 30 E zu erwartender Wirkungsgrad, ausgedrückt in % der unbehandelten Kontrolle, beim Einsatz der Mischung aus den Wirkstoffen A und B in den Konzentrationen a und b
 - x der Wirkungsgrad, ausgedrückt in % der unbehandelten Kontrolle, beim Einsatz des Wirkstoffs A in der Konzentration a
- 35 y der Wirkungsgrad, ausgedrückt in % der unbehandelten Kontrolle, beim Einsatz des Wirkstoffs B in der Konzentration b

Wirksamkeit gegen Weizenmehltau

Blätter von in Töpfen gewachsenen Weizenkeimlingen der Sorte "Frühgold" wurden mit wäßriger Wirkstoffaufbereitung, die aus 5 einer Stammlösung bestehend aus 10 % Wirkstoff, 63 % Cyclohexanon und 27 % Emulgiermittel angesetzt wurde, bis zur Tropfnässe besprüht und 24 Stunden nach dem Antrocknen des Spritzbelages mit Sporen des Weizenmehltaus (Erysiphe graminis forma specialis tritici) bestäubt. Die Versuchspflanzen wurden anschließend im 10 Gewächshaus bei Temperaturen zwischen 20 und 24°C und 60 bis 90 % relativer Luftfeuchtigkeit aufgestellt. Nach 7 Tagen wurde das Ausmaß der Mehltauentwicklung visuell in % Befall der gesamten Blattfläche ermittelt.

15 Als Verbindungen der Formel I wurden folgende Komponenten eingesetzt:

Die Ergebnisse sind den nachfolgenden Tabelle 4 und 5 zu entnehmen.

35 Tabelle 4

	Bsp.	Wirkstoff	Wirkstoffkonzen- tration in der Spritzbrühe in ppm	Wirkungsgrad in % der unbehandelten Kontrolle
40	1V	Kontrolle (unbehandelt)	0 (98 % Befall)	0
	2V	I.1	63 16	0 0
	3V	1.2	63 16	0 0
45	<u> </u>			<u> </u>

	Bsp.	Wirkstoff	Wirkstoffkonzen- tration in der Spritzbrühe in ppm	Wirkungsgrad in % der unbehandelten Kontrolle
5	4V	Verbindung II.78 aus Tabelle 2	1 0,25	0 0
	5V	Verbindung III.17 aus Tabelle 3	0,25	85

10 Tabelle 5

	Bsp.	erfindungsgemäße Mischungen (Gehalt in ppm)	beobachteter Wirkungsgrad	berechneter Wirkungsgrad*)
15	6	63 ppm I.1 + 1 ppm II.78	29	0
	7	63 ppm I.2 + 1 ppm II.78	59	0
20	8	16 ppm I.2 + 0,25 ppm II.78	19	0
	9	16 ppm I.1 + 0,25 ppm III.17	97	85
25	10	16 ppm I.2 + 0,25 ppm III.17	100	85

*) berechnet nach der Colby-Formel

Aus den Ergebnissen des Versuches geht hervor, daß der beobachtete Wirkungsgrad höher ist, als nach der Colby-Formel vorausberechnete Wirkungsgrad.

35

30

Patentansprüche

- Fungizide Mischungen, enthaltend als aktive Komponenten
 - a) eine Amidverbindung der Formel I

A-CO-NR¹R²

Ι

- 10 worin
 - A für eine Arylgruppe oder einen aromatischen oder nichtaromatischen, 5- oder 6-gliedrigen Heterocyclus, der 1 bis 3 Heteroatome aufweist, die ausgewählt sind unter 0, N und S, steht;
- wobei die Arylgruppe oder der Heterocyclus gegebenenfalls 1, 2 oder 3 Substituenten aufweisen kann, die unabhängig voneinander ausgewählt sind unter Alkyl, Halogen, CHF₂, CF₃, Alkoxy, Halogenalkoxy, Alkylthio, Alkylsulfinyl und Alkylsulfonyl;
- 20 R¹ für ein Wasserstoffatom steht;
 - R² für eine Phenyl- oder Cycloalkylgruppe steht, die gegebenenfalls 1, 2 oder 3 Substituenten aufweist, die unabhängig voneinander ausgewählt sind unter Alkyl, Alkenyl, Alkinyl, Alkoxy, Alkenyloxy, Alkinyloxy, Cycloalkyl,
- Cycloalkenyl, Cycloalkyloxy, Cycloalkenyloxy, Phenyl und Halogen, wobei die aliphatischen und cycloaliphatischen Reste partiell oder vollständig halogeniert sein können und/oder die cycloaliphatischen Reste durch 1 bis 3 Alkylgruppen substituiert sein können und wobei die
- 30 Phenylgruppe 1 bis 5 Halogenatome und/oder 1 bis 3 Substituenten aufweisen kann, die unabhängig voneinander ausgewählt sind unter Alkyl, Halogenalkyl, Alkoxy, Halogenalkoxy, Alkylthio und Halogenalkylthio, und wobei die amidische Phenylgruppe gegebenenfalls mit einem gesättigten 5-gliedrigen Ring kondensiert ist, der gegebenenfalls
- durch eine oder mehrere Alkylgruppen substituiert ist und/oder ein Heteroatom, ausgewählt unter O und S, aufweisen kann, und
- 40 b) Verbindungen der Formel II, ihr N-Oxid oder eines ihrer Salze

15

5

wobei die Substituenten die folgenden Bedeutungen haben:

 R^{12} , R^{13} , R^{14} , R^{15} unabhängig voneinander: Wasserstoff, Hydroxy, Nitro, Halogen, C_1 - C_4 -Alkyl, C_1 - C_4 -Halogenalkoxy, C_1 - C_4 -Alkylthio, C_1 - C_4 -Halogenalkylthio;

R¹⁶, R¹⁷, R¹⁸

unabhängig voneinander: Wasserstoff, Hydroxy, Cyano, Nitro, Halogen, C_1 - C_7 -Alkyl, C_1 - C_7 -Halogenalkyl, C_1 - C_7 -Alkoxy, C_1 - C_7 -Halogenalkoxy, C_1 - C_7 -Alkylthio, C_1 - C_7 -Halogenalkylthio, C_1 - C_7 -Hydroxyalkyl, C_2 - C_4 -Acyl, Aryl, Aryloxy, wobei die Reste mit Aryl ihrerseits eine bis drei der folgenden Gruppen tragen können: Cyano, Nitro, Halogen, C_1 - C_4 -Alkyl, C_1 - C_4 -Halogenalkyl, C_1 - C_4 -Alkoxy, C_1 - C_4 -Halogenalkoxy, C_1 - C_4 -Alkylthio und C_1 - C_4 -Halogenalkylthio

30 und/oder

c) Verbindungen der Formel III

35

25

$$X^{2}$$
 X^{1}
 X^{1}
 X^{2}
 X^{3}
 X^{4}
 X^{5}
 X^{1}
 X^{2}
 X^{2}
 X^{3}
 X^{4}
 X^{5}
 X^{2}
 X^{2}
 X^{2}
 X^{2}
 X^{3}
 X^{4}
 X^{5}
 X^{2}
 X^{2}
 X^{2}
 X^{2}
 X^{3}
 X^{4}
 X^{5}
 X^{5}
 X^{7}
 X^{7

40

45

wobei die Substituenten X^1 bis X^5 und R^{19} bis R^{22} folgende Bedeutung haben:

		23
5	X ¹ bis X ⁵	unabhängig voneinander Wasserstoff, Halogen, C_1-C_4 -Alkyl, C_1-C_4 -Halogenalkyl, C_1-C_4 -Alkoxy, C_1-C_4 -Halogenalkoxy, C_1-C_4 -Alkylthio, C_1-C_4 -Thioalkoxy, C_1-C_4 -Sulfonylalkyl, Nitro, Amino, $N-C_1-C_4$ -Carboxylamino, $N-C_1-C_4$ -Alkylamino;
10	R ¹⁹	C_1 - C_4 -Alkyl, C_2 - C_4 -Alkenyl, C_2 - C_4 -Alkinyl, C_1 - C_4 -Alkyl- C_3 - C_7 -Cycloalkyl, wobei diese Reste Substituenten ausgewählt aus Halogen, Cyano, und C_1 - C_4 -Alkoxy tragen können
15	R ²⁰	einen Phenylrest oder einen 5- oder 6-gliedri- gen gesättigten oder ungesättigten Hetero- cyclylrest mit mindestens einem Heteroatom ausgewählt aus der Gruppe N, O und S, wobei die cyclischen Reste einen bis drei Substi- tuenten ausgewählt aus der Gruppe aus Halogen,
20		C ₁ -C ₄ -Alkyl, C ₁ -C ₄ -Alkoxy, C ₁ -C ₄ -Halogenalkyl, C ₁ -C ₄ -Halogenalkoxy, C ₁ -C ₄ -Alkoxy-C ₂ -C ₄ -Alkenyl, C ₁ -C ₄ -Alkoxy-C ₂ -C ₄ -Alkinyl aufweisen können,
25	\mathbb{R}^{21} und \mathbb{R}^{22}	unabhängig voneinander Wasserstoff, $C_1-C_4-Alkyl$, $C_1-C_4-Alkoxy$, $C_1-C_4-Alkylthio$, $N-C_1-C_4-Alkylamino$, $C_1-C_4-Halogenalkyl$ oder $C_1-C_4-Halogenalkoxy$

in einer synergistisch wirksamen Menge.

30

2. Fungizide Mischung nach Anspruch 1, wobei in der Formel I der Rest A für eine der folgenden Gruppen steht:

Phenyl, Pyridyl, Dihydropyranyl, Dihydrooxathiinyl, Dihydrooxathiinyloxid, Dihydrooxathiinyldioxid, Furyl, Thiazolyl, Pyrazolyl oder Oxazolyl, wobei diese Gruppen 1, 2 oder 3 Substituenten aufweisen können, die unabhängig voneinander ausgewählt sind unter Alkyl, Halogen, Difluormethyl und Trifluormethyl.

40

3. Fungizide Mischung nach Anspruch 1, wobei in der Formel I der Rest A für eine der folgenden Gruppen steht:

Pyridin-3-yl, das gegebenenfalls in 2-Stellung durch Halogen, 45 Methyl, Difluormethyl, Trifluormethyl, Methoxy, Methylthio, Methylsulfinyl oder Methylsulfonyl substituiert ist;

30

Phenyl, das gegebenenfalls in 2-Stellung durch Methyl, Trifluormethyl, Chlor, Brom oder Iod substituiert ist;

2-Methyl-5,6-dihydropyran-3-yl;

5

- 2-Methyl-5,6-dihydro-1,4-oxathiin-3-yl oder das 4-0xid oder 4,4-Dioxid davon;
- 2-Methyl-furan-3-yl, das gegebenenfalls in 4- und/oder 5-Stellung durch Methyl substituiert ist;

Thiazol-5-yl, das gegebenenfalls in 2- und/oder 4-Stellung durch Methyl, Chlor, Difluormethyl oder Trifluormethyl substituiert ist;

15

- Thiazol-4-yl, das gegebenenfalls in 2- und/oder 5-Stellung durch Methyl, Chlor, Difluormethyl oder Trifluormethyl substituiert ist;
- 1-Methylpyrazol-4-yl, das gegebenenfalls in 3- und/oder
 5-Stellung durch Methyl, Chlor, Difluormethyl oder Trifluormethyl substituiert ist; oder
- Oxazol-5-yl, das gegebenenfalls in 2- und/oder 4-Stellung durch Methyl oder Chlor substituiert ist.
- Fungizide Mischung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, welche eine Verbindung der Formel I enthält, worin R² für eine Phenylgruppe steht, die gegebenenfalls substituiert ist durch 1, 2 oder 3 der in Anspruch 1 genannten Substituenten.
 - 5. Fungizide Mischung nach Anspruch 4, wobei R² für eine Phenylgruppe steht, die in 2-Stellung einen der folgenden Substituenten aufweist:
- 35 $C_3-C_6-Alkyl$, $C_5-C_6-Cycloalkenyl$, $C_5-C_6-Cycloalkyloxy$, Cycloalkenyloxy, wobei diese Gruppen durch 1, 2 oder 3 $C_1-C_4-Alkyl$ -gruppen substituiert sein können,

Phenyl, das durch 1 bis 5 Halogenatome und/oder 1 bis 3 Gruppen, die unabhängig voneinander ausgewählt sind unter

- 40 $C_1-C_4-Alkyl$, $C_1-C_4-Halogenalkyl$, $C_1-C_4-Alkoxy$, $C_1-C_4-Halogenalkoxy$, $C_1-C_4-Alkylthio$ und $C_1-C_4-Halogenalkylthio$, substituiert ist.
 - oder wobei \mathbb{R}^2 für Indanyl oder Oxaindanyl steht, das gegebenenfalls durch 1, 2 oder 3 $C_1\text{-}C_4\text{-}\text{Alkylgruppen}$ substituiert
- 45 ist.

6. Fungizide Mischung nach einem der Ansprüche 1 bis 5, welche eine Amidverbindung der nachfolgenden Formel Ia enthält:

5 $A-CO-NH \longrightarrow R^{10}$

worin

15 A für

20

(A1)

(A2)

(A3)

25 R^{5} (A4)

(A5) R^{7} (A5) R^{7} (A6) R^{7} (A6) R^{9} CH_{3} R^{8} R^{8}

40 steht;

45

- X für Methylen, Schwefel, Sulfinyl oder Sulfonyl (SO₂)
 steht,
- R³ für Methyl, Difluormethyl, Trifluormethyl, Chlor, Brom oder Jod steht,

(8A)

- R4 für Trifluormethyl oder Chlor steht,
- R5 für Wasserstoff oder Methyl steht,

(A7)

- R^6 für Methyl, Difluormethyl, Trifluormethyl oder Chlor steht,
- R⁷ für Wasserstoff, Methyl oder Chlor steht,
- R8 für Methyl, Difluormethyl oder Trifluormethyl steht,
- 5 R⁹ für Wasserstoff, Methyl, Difluormethyl, Trifluormethyl oder Chlor steht,
 - R^{10} für C_1-C_4 -Alkyl, C_1-C_4 -Alkoxy, C_1-C_4 -Alkylthio oder Halogen steht.
- 10 7. Fungizide Mischung nach einem der Ansprüche 1 bis 5, welche als Amidverbindung eine Verbindung der nachfolgenden Formel Ib enthält:

(Ib)

15

$$\begin{array}{c|c}
\hline
 & CO-NH \\
\hline
 & R^4 & R^{11}
\end{array}$$
(Ib)

20

worin

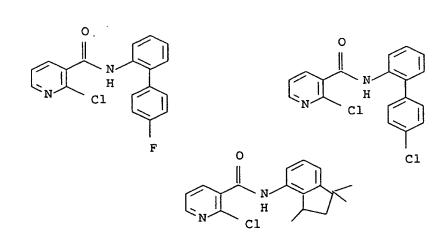
R4 für Halogen steht und

- 25 R¹¹ für Phenyl steht, das durch Halogen substituiert ist.
 - 8. Fungizide Mischung nach Anspruch 1, welche als Amidverbindung eine Verbindung der nachfolgenden Formeln enthält:

30

35

40



33

 Fungizide Mischung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, welche in zwei Teilen konditioniert ist, wobei der eine Teil die Amidverbindung I in einem festen oder flüssigen Träger enthält und der andere Teil die Verbindungen II und/oder III in einem festen oder flüssigen Träger enthält.

10. Verfahren zur Bekämpfung von Schadpilzen, dadurch gekennzeichnet, daß man die Pilze, deren Lebensraum oder die vor Pilzbefall zu schützenden Materialien, Pflanzen, Samen, Böden, Flächen oder Räume mit einer fungiziden Mischung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 9 behandelt, wobei die Anwendung der Wirkstoffe Amidverbindung I und die Verbindungen II und/oder III gleichzeitig, und zwar gemeinsam oder getrennt, oder nacheinander erfolgen kann.

15

10

20

25

30

35

(51) Internationale Patentklassifikation 6:

A01N 43/40 // (A01N 43/40, 43:42, 37:52)

(11) Internationale Veröffentlichungsnummer:

WO 99/31980

A3 | (4

(43) Internationales
Veröffentlichungsdatum:

1. Juli 1999 (01.07.99)

(21) Internationales Aktenzeichen:

PCT/EP98/08223

(22) Internationales Anmeldedatum:

15. Dezember 1998

(15.12.98)

(30) Prioritätsdaten:

197 56 380.5

18. Dezember 1997 (18.12.97) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BASF AK-TIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-67056 Ludwigshafen

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): SCHELBERGER, Klaus [AT/DE]; Traminerweg 2, D-67161 Gönnheim (DE). SCHERER, Maria [DE/DE]; Hermann-Jürgens-Strasse 30, D-76829 Landau (DE). EICKEN, Karl [DE/DE]; Am Hüttenwingert 12, D-67157 Wachenheim (DE). HAMPEL, Manfred [DE/DE]; Im Biengarten 15, D-67435 Neustadt (DE). AMMERMANN, Eberhard [DE/DE]; Von-Gagern-Strasse 2, D-64646 Heppenheim (DE). LORENZ, Gisela [DE/DE]; Erlenweg 13, D-67434 Neustadt (DE). STRATHMANN, Siegfried [DE/DE]; Donnersbergstrasse 9, D-67117 Limburgerhof (DE).

(74) Gemeinsamer Vertreter: BASF AKTIENGESELLSCHAFT; D-67056 Ludwigshafen (DE).

(81) Bestimmungsstaaten: AL, AU, BG, BR, BY, CA, CN, CZ, GE, HU, ID, IL, JP, KR, KZ, LT, LV, MK, MX, NO, NZ, PL, RO, RU, SG, SI, SK, TR, UA, US, eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).

Veröffentlicht

Mit internationalem Recherchenbericht.

(88) Veröffentlichungsdatum des internationalen Recherchenberichts: 7. Oktober 1999 (07.10.99)

(54) Title: FUNGICIDE MIXTURES BASED ON PYRIDINE CARBOXAMIDES

(54) Bezeichnung: FUNGIZIDE MISCHUNGEN AUF DER BASIS VON PYRIDINCARBOXAMIDEN

(57) Abstract

The invention relates to fungicide mixtures containing, as active components, a) an amide compound of formula (I): A-CO-NR¹R² wherein A, R¹ and R² have the meanings given in the description, and b) compounds of formula (II), the N-oxide thereof or one of the salts thereof, whereby the substituents R¹² to R¹⁸ have the meanings given in the description; and/or c) compounds of formula (III), whereby the substituents X¹ to X⁵ and R¹⁹ to R²² have the meanings given in the description. The active components are provided in a synergistically effective quantity.

(57) Zusammenfassung

Fungizide Mischungen, enthaltend als aktive Komponenten: a) eine Amidverbindung der Formel (I): A-CO-NR¹R², worin A, R¹ und R² die in der Beschreibung genannte Bedeutung

$$\begin{array}{c|c}
R^{16} \\
R^{17} \\
R^{18}
\end{array}$$

$$\begin{array}{c}
R^{18} \\
R^{15}
\end{array}$$

$$\begin{array}{c}
R^{16} \\
R^{17} \\
R^{18}
\end{array}$$

$$X^{2}$$
 X^{1}
 X^{2}
 X^{3}
 X^{4}
 X^{5}
 X^{1}
 X^{2}
 X^{2}
 X^{5}
 X^{2}
 X^{2}
 X^{2}
 X^{2}
 X^{3}
 X^{4}
 X^{5}
 X^{2}
 X^{2}
 X^{2}
 X^{3}
 X^{4}
 X^{5}
 X^{5}
 X^{2}
 X^{2}
 X^{2}
 X^{3}
 X^{4}
 X^{5}
 X^{5

haben, und b) Verbindungen der Formel (II), ihr N-Oxid oder eines ihrer Salze, wobei die Substituenten R¹² bis R¹⁸ die in der Beschreibung genannten Bedeutungen haben: und/oder c) Verbindungen der Formel (III), wobei die Substituenten X¹ bis X⁵ und R¹⁹ bis R²² die in der Beschreibung genannte Bedeutung haben, in einer synergistisch wirksamen Menge.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

ΑL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Słowakei
ΑT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
ΑÜ	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
ΑZ	Aserbaidschan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland		Republik Mazedonien	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	ML	Mali	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MN	Mongolei	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MR	Mauretanien	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MW	Malawi	US	Vereinigte Staaten von
CA	Kanada	IT	Italien	MX	Mexiko		Amerika
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Ja pan	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CG	Kongo	KE	Kenia	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CM	Kamerun		Korea	PL	Polen		
CN	China	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CU	Kuba	ΚZ	Kasachstan	RO	Rumānien		
CZ	Tschechische Republik	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
DE	Deutschland	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DK	Dänemark	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
EE	Estland	LR	Liberia	SG	Singapur		

Intern nal Application No PCT/EP 98/08223

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 6 A01N43/40 //(A01N43/40,43:42,37:52) According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) A01N IPC 6 Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT Relevant to claim No. Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages 1-10 WO 97 39628 A (BASF AG ; WAGNER OLIVER (DE); EICKEN KARL (DE); AMMERMANN EBERHARD) 30 October 1997 see page 3, line 20 - page 6, line 18 see page 16, line 6 - line 30 see page 19, line 20 - page 20, line 12 see page 24, line 1 - line 10 WO 97 10716 A (BASF AG ;BAYER HERBERT (DE); SAUTER HUBERT (DE); KOEHLE HARALD 1-10 A (DE) 27 March 1997 see page 3, line 29 - page 5, line 13 see page 32, line 20 - page 34, line 30 see page 38, line 26 - page 39, line 7 see page 44, line 1 - line 20 -/--Patent family members are listed in annex. Further documents are listed in the continuation of box C. Special categories of cited documents : "I" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance invention "E" earlier document but published on or after the international "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication data of another citation or other special reason (as specified) "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such docu-*O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or nents, such combination being obvious to a person skilled document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed *&* document member of the same patent family Date of mailing of the international search report Date of the actual completion of the international search 16.07 99 18 June 1999 Name and mailing address of the ISA **Authorized officer** European Patent Office, P.B. 5818 Patentiaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Lamers, W Fax: (+31-70) 340-3016

Intern: .al Application No PCT/EP 98/08223

C.(Continua	ation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT	· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 5 240 940 A (ARNOLD WENDELL R ET AL) 31 August 1993 see column 1, line 18 - line 23 see column 1, line 39 - column 3, line 34 see column 3, line 60 - line 65 see column 29, line 29 - line 30 see column 29, line 49 see column 29, line 54 - line 58	1-19
A	WO 96 18299 A (BASF AG ;WAGNER OLIVER (DE); EICKEN KARL (DE); BAYER HERBERT (DE);) 20 June 1996 see page 1, line 6 - page 3, line 34	1-10
A	EP 0 545 099 A (BASF AG) 9 June 1993 see page 1, line 1 - page 3, line 57 see page 50, line 29 - page 51, line 54	1-10
Α	EP 0 256 503 A (MITSUBISHI CHEM IND) 24 February 1988 see page 3, paragraph 4 - page 7 see page 11, paragraph 1 see page 13, paragraph 5	1-10
A	WO 97 46096 A (SANO SHINSUKE; NIPPON SODA CO (JP); YAMANAKA HOMARE (JP)) 11 December 1997 see abstract see page 2; table 2 -& CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 128, no. 7, 16 February 1998 Columbus, Ohio, US; abstract no. 71982, XP002106456 see abstract See "IT"	1-10
A	WO 97 46097 A (SANO SHINSUKE ;NIPPON SODA CO (JP); YAMANAKA HOMARE (JP)) 11 December 1997 see abstract see page 1 - page 4 -& EP 0 919 126 A2 June 1999 see the whole document	1-10
A	EP 0 805 148 A (NIPPON SODA CO) 5 November 1997 see page 2, line 25 - page 3, line 55 see page 57, line 39 - line 45 see page 58, line 1 see page 58, line 14 & WO 96 19442 A cited in the application	1-10

International application No. PCT/EP 98/08223

Box I	Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 1 of first sheet)
This inter	mational search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:
1.	Claims Nos.: because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:
2.	Claims Nos.: because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:
3.	Claims Nos.: because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).
Вох П	Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 2 of first sheet)
This Inte	mational Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:
	See supplemental sheet
1. X	As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2.	As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.
3.	As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:
4.	No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.: **No Protest** X The additional search fees were accompanied by the applicant's protest.
Kemari	The additional search fees were accompanied by the applicant's protest. No protest accompanied the payment of additional search fees.

International application No. PCT/EP 98/08223

Additional matter PCT/ISA/210

The International Searching Authority has found that this international application contains multiple inventions, as follows:

1. Claims Nos. 1-10 (in part)

Fungicide mixtures containing, as active components,

- a) an amide compound of formula (I), and
- b) compounds of formula (II), the N-oxide thereof or one of the salts thereof;
- and a method as described in Claim No. 10.

2. Claims Nos. 1-10 (in part)

Fungicide mixtures containing, as active components,

- a) an amide compound of formula (I), and
- b) compounds of formula (III);
- and a method as described in Claim No. 10.

information on patent family members

Interr nai Application No
PCT/EP 98/08223

 				PCI/EP	98/08223
Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)	Publication date
WO 9739628	Α	30-10-1997	DE	19615977 A	23-10-1997
			AU	2767597 A	12-11-1997
			EP	0902620 A	24-03-1999
			PL	329612 A	29-03-1999
WO 9710716	A	27-03-1997	AU	7212996 A	09-04-1997
			CA	2230140 A	27-03-1997
			CN	1196657 A	21-10-1998
			CZ	9800881 A	12-08-1998
			EP	0859549 A	26-08-1998
			HU Pl	9802728 A 325972 A	01-02-1999 17-08-1998
			SK	38198 A	04-11-1998
US 5240040		31 00 1003			
US 5240940	Α	31-08-1993	US Au	5145843 A 2872889 A	08-09-1992 03-08-1989
			CN	1034925 A,B	23-08-1989
			DK	36589 A	15-09-1989
			EG	18859 A	29-09-1994
	•		ΕP	0326330 A	02-08-1989
			FI	890423 A,B,	30-07-1989
			. HU	208611 B	28-12-1993
			JP	1246263 A	02-10-1989
			JP	2559485 B	04-12-1996
			KR	9710174 B	21-06-1997
			MX	14665 A	31-01-1994
			TR	27528 A	07-06-1992
WO 9618299	Α	20-06-1996	DE	4444911 A	27-06-1996
			AU	689684 B	02-04-1998
			AU	4260196 A	03-07-1996
			BG	101538 A	28-11-1997
			BR CA	9510048 A 2208141 A	16-06-1998 20-06-1996
			CN	1170336 A	14-01-1998
			CZ	9701823 A	13-05-1998
			ĔΡ	0797386 A	01-10-1997
			EP	0910948 A	28-04-1999
			EP	0910949 A	28-04-1999
			EP	0910950 A	28-04-1999
			HU	77788 A	28-08-1998
			JP	10510285 T	06-10-1998
			PL SK	320592 A 74197 A	13-10-1997 08-07-1998
ED DEAEOOO		00 06 1003			
EP 0545099	A	09-06-1993	AT AU	149487 T	15-03-1997 27-01-1995
			UA UA	656243 B 2855492 A	27-01-1993
			CA	2081935 A	23-05-1993
			DE	59208113 D	10-04-1997
			DK	545099 T	24-03-1997
			ES	2098421 T	01-05-1997
			GR	3023336 T	29-08-1997
			HU	213622 B	28-08-1997
			IL	103614 A	24-09-1998
			JP	5221994 A	31-08-1993
			NZ PL	245194 A 296677 A	27-02-1996 18-10-1993

Information on patent family members

Intern. al Application No
PCT/EP 98/08223

Patent document cited in search report		Publication date		tent family ember(s)	Publication date
EP 0545099	A		SK US US US US	344892 A 5480897 A 5556988 A 5589493 A 5330995 A	08-03-1995 02-01-1996 17-09-1996 31-12-1996 19-07-1994
EP 0256503	A .	24-02-1988	ZA AT CA DE ES US JP JP JP	82966 T 1293975 A 3782883 A 2011602 T 4840959 A 1034962 A 1697965 C 3062708 B	19-05-1994
WO 9746096	Α	11-12-1997	AU	2977997 A	05-01-1998
WO 9746097	A	11-12-1997	AU EP	2978097 A 0919126 A	05-01-1998 02-06-1999
EP 0805148	A	05-11-1997	AU AU BR NO US CA CN HU WO PL	702432 B 4189596 A 9510207 A 972811 A 5847005 A 2208585 A 1170404 A 76989 A 9619442 A 320793 A	18-02-1999 10-07-1996 04-11-1997 19-08-1997 08-12-1998 27-06-1996 14-01-1998 28-01-1998 27-06-1996

Intern iales Aktenzeichen PCT/EP 98/08223

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES IPK 6 A01N43/40 //(A01N43/40 //(A01N43/40,43:42,37:52) Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK **B. RECHERCHIERTE GEBIETE** Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) IPK 6 A01N Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe) C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN Betr. Anspruch Nr. Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile WO 97 39628 A (BASF AG ; WAGNER OLIVER 1-10 Α (DE); EICKEN KARL (DE); AMMERMANN EBERHARD) 30. Oktober 1997 siehe Seite 3, Zeile 20 - Seite 6, Zeile siehe Seite 16, Zeile 6 - Zeile 30 siehe Seite 19, Zeile 20 - Seite 20, Zeile siehe Seite 24, Zeile 1 - Zeile 10 -/--Weitere Veröffentlichungen sind der Fortzetzung von Feld C zu Siehe Anhang Patentfamilie X Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegende Theorie angegeben ist "E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft er-scheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belagt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichung en dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist ausgeführt) "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anneckedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist "&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist Datum des Absohlusses der internationalen Recherche Absendedatum des internationalen Recherchenberichts 1 5. 07. 99 18. Juni 1999 Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Bevollmächtigter Bedienstete Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentiaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Lamers, W Fax: (+31-70) 340-3016

Intern: ales Aktenzeichen
PCT/EP 98/08223

C.(Fortsetz	ung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN	
Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	WO 97 10716 A (BASF AG ;BAYER HERBERT (DE); SAUTER HUBERT (DE); KOEHLE HARALD (DE) 27. März 1997 siehe Seite 3, Zeile 29 - Seite 5, Zeile 13 siehe Seite 32, Zeile 20 - Seite 34, Zeile 30 siehe Seite 38, Zeile 26 - Seite 39, Zeile 7 siehe Seite 44, Zeile 1 - Zeile 20	1-10
A	US 5 240 940 A (ARNOLD WENDELL R ET AL) 31. August 1993 siehe Spalte 1, Zeile 18 - Zeile 23 siehe Spalte 1, Zeile 39 - Spalte 3, Zeile 34 siehe Spalte 3, Zeile 60 - Zeile 65 siehe Spalte 29, Zeile 29 - Zeile 30 siehe Spalte 29, Zeile 49 siehe Spalte 29, Zeile 54 - Zeile 58	1-10
A	WO 96 18299 A (BASF AG ;WAGNER OLIVER (DE); EICKEN KARL (DE); BAYER HERBERT (DE);) 20. Juni 1996 siehe Seite 1, Zeile 6 - Seite 3, Zeile 34	1-10
Α	EP 0 545 099 A (BASF AG) 9. Juni 1993 siehe Seite 1, Zeile 1 - Seite 3, Zeile 57 siehe Seite 50, Zeile 29 - Seite 51, Zeile 54	1-10
A	EP 0 256 503 A (MITSUBISHI CHEM IND) 24. Februar 1988 siehe Seite 3, Absatz 4 - Seite 7 siehe Seite 11, Absatz 1 siehe Seite 13, Absatz 5	1-10
Α	WO 97 46096 A (SANO SHINSUKE; NIPPON SODA CO (JP); YAMANAKA HOMARE (JP)) 11. Dezember 1997 siehe Zusammenfassung siehe Seite 2; Tabelle 2 -& CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 128, no. 7, 16. Februar 1998 Columbus, Ohio, US; abstract no. 71982, XP002106456 siehe Zusammenfassung siehe "IT"	1-10
	-/	

Intern sales Aktenzeichen
PCT/EP 98/08223

C (Fortsetzung) A		
	LS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN chnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht komme	anden Teile Betr. Anspruch Nr.
(alagona Colon		
C(1 S: S: -{	0 97 46097 A (SANO SHINSUKE ;NIPPON SODA 0 (JP); YAMANAKA HOMARE (JP)) 1. Dezember 1997 iehe Zusammenfassung iehe Seite 1 - Seite 4 & EP 0 919 126 A2. Juni 1999 iehe das ganze Dokument	1-10
A EI 5 5: 5: 5: 5: 8	P 0 805 148 A (NIPPON SODA CO) . November 1997 iehe Seite 2, Zeile 25 - Seite 3, Zeile	1-10

Ints...ationales Aktenzeichen PCT/EP 98/08223

Feld I Bemerkungen zu den Ansprüchen, die sich als nicht recherchierbar erwiesen haben (Fortsetzung von Punkt 2 auf Blatt 1)
Gemäß Artikel 17(2)a) wurde aus folgenden Gründen für bestimmte Ansprüche kein Recherchenbericht erstellt:
1. Ansprüche Nr. weil sie sich auf Gegenstände beziehen, zu deren Recherche die Behörde nicht verpflichtet ist, nämlich
2. Ansprüche Nr. weil sie sich auf Teile der internationalen Anmeldung beziehen, die den vorgeschriebenen Anforderungen so wenig entsprechen, daß eine sinnvolle internationale Recherche nicht durchgeführt werden kann, nämlich
3. Ansprüche Nr. weil es sich dabei um abhängige Ansprüche handelt, die nicht entsprechend Satz 2 und 3 der Regel 6.4 a) abgefaßt sind.
Feld II Bemerkungen bei mangelnder Einheitlichkeit der Erfindung (Fortsetzung von Punkt 3 auf Blatt 1)
Die internationale Recherchenbehörde hat festgestellt, daß diese internationale Anmeldung mehrere Erfindungen enthält:
siehe Zusatzblatt
Da der Anmelder alle erforderlichen zusätzlichen Recherchengebühren rechtzeitig entrichtet hat, erstreckt sich dieser internationale Recherchenbericht auf alle recherchierbaren Ansprüche.
2. Da für alle recherchierbaren Ansprüche die Recherche ohne einen Arbeitsaufwand durchgeführt werden konnte, der eine zusätzliche Recherchengebühr gerechtfertigt hätte, hat die Behörde nicht zur Zahlung einer solchen Gebühr aufgefordert.
3. Da der Anmelder nur einige der erforderlichen zusätzlichen Recherchengebühren rechtzeitig entrichtet hat, erstreckt sich dieser internationale Recherchenbericht nur auf die Ansprüche, für die Gebühren entrichtet worden sind, nämlich auf die Ansprüche Nr.
Der Anmekter hat die erforderlichen zusätzlichen Recherchengebühren nicht rechtzeitig entrichtet. Der internationale Recherchenbericht beschränkt sich daher auf die in den Ansprüchen zuerst erwähnte Erfindung; diese ist in folgenden Ansprüchen erfaßt:
Bemerkungen hinsichtlich eines Widerspruchs X Die zusätzlichen Gebühren wurden vom Anmelder unter Widerspruch gezahlt. Die Zahlung zusätzlicher Recherchengebühren erfolgte ohne Widerspruch.

Internationales Aktenzeichen PCT/EP 98/08223

WEITERE ANGABEN

PCT/ISA/ 210

Die internationale Recherchenbehörde hat festgestellt, daß diese internationale Anmeldung mehrere (Gruppen von) Erfindungen enthält, nämlich:

1. Ansprüche: 1-10 (teilweise)

Fungizide Mischungen, enthaltend als aktive Komponenten a) eine Amidverbindung der Formel I und

- b) Verbindungen der Formel II, ihr N-Oxid oder eines ihrer Salze;

- sowie ein Verfahren, wie in Anspruch 10 beschrieben.

2. Ansprüche: 1-10 (teilweise)

Fungizide Mischungen, enthaltend als aktive Komponenten a) eine Amidverbindung der Formel I und

- b) Verbindungen der Formel III;

- sowie ein Verfahren, wie in Anspruch 10 beschrieben.

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Interna des Aktenzeichen
PCT/EP 98/08223

	echerchenbericht rtes Patentdokum		Datum der Veröffentlichung		tglied(er) der atentfamilie	Datum der Veröffentlichung
	9739628	<u>_</u>	30-10-1997	DE	19615977 A	23-10-1997
WO	9/39020	A	30-10-139/	AU	2767597 A	12-11-1997
				EP	0902620 A	24-03-1999
				PL	329612 A	29-03-1999
				FL	753015 V	
WO	9710716	Α	27-03-1997	AU	7212996 A	09-04-1997
	<i>37,</i> 20, 20	••		CA	2230140 A	27-03-1997
				CN	1196657 A	21-10-1998
				CZ	9800881 A	12-08-1998
				EP	0859549 A	26-08-1998
				HU	9802728 A	01-02-1999
				PL	325972 A	17-08-1998
				SK	38198 A	04-11-1998
US	5240940	Α	31-08-1993	US	5145843 A	08-09-1992
				AU	2872889 A	03-08-1989
				CN	1034925 A,B	23-08-1989
				DK	36589 A	15-09-1989
				EG	18859 A	29-09-1994
				EP	0326330 A	02-08-1989
				FI	890423 A,B,	30-07-1989
				HU	208611 B	28-12-1993
				JP	1246263 A	02-10-1989
				JP	2559485 B	04-12-1996
				KR	9710174 B	21-06-1997
				MX	14665 A	31-01-1994
				TR	27528 A	07-06-1992
WO.	0619200		20 06 1006	DE	1111011 A	27-06-1996
WU	9618299	Α	20-06-1996	DE	4444911 A 689684 B	02-04-1998
				AU AU	4260196 A	03-07-1996
				BG	101538 A	28-11-1997
				BR	9510048 A	16-06-1998
				CA	2208141 A	20-06-1996
				CN	1170336 A	14-01-1998
					9701823 A	13-05-1998
				CZ	0797386 A	01-10-1997
				EP		28-04-1999
				EP Ep	0910948 A 0910949 A	28-04-1999
				EP EP	0910949 A 0910950 A	28-04-1999
					77788 A	28-08-1998
				HU JP	7/788 A 10510285 T	06-10-1998
				PL	320592 A	13-10-1997
				SK	74197 A	08-07-1998
EP	0545099	Α	09-06-1993	AT	149487 T	15-03-1997
				AU	656243 B	27-01-1995
				AU	2855492 A	27-05-1993
				CA	2081935 A	23-05-1993
				DE	59208113 D	10-04-1997
				DK	545099 T	24-03-1997
				ES	2098421 T	01-05-1997
				GR	3023336 T	29-08-1997
				HU	213622 B	28-08-1997
				IL	103614 A	24-09-1998
				JP	5221994 A	31-08-1993

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur seiben Patentfamilie gehören

Intern. alse Aktenzeichen
PCT/EP 98/08223

			,	
Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
EP 0545099 A		SK 34489 US 548089 US 555698 US 558949 US 533099 ZA 920897	7 A 8 A 3 A 5 A	08-03-1995 02-01-1996 17-09-1996 31-12-1996 19-07-1994 19-05-1994
EP 0256503 A	24-02-1988	AT 8296 CA 129397 DE 378288 ES 201160 US 484095 JP 103496 JP 169796 JP 306270	5 A 3 A 2 T 9 A 2 A	15-12-1992 07-01-1992 14-01-1993 16-07-1994 20-06-1989 06-02-1989 28-09-1992 26-09-1991
WO 9746096 A	11-12-1997	AU 297799	7 A	05-01-1998
WO 9746097 A	11-12-1997	AU 297809 EP 091912		05-01-1998 02-06-1999
EP 0805148 A	05-11-1997	AU 70243 AU 418959 BR 951020 NO 97281 US 584700 CA 220858 CN 117040 HU 7698 WO 961944 PL 32079	6 A A 1 A A A A A A A A A A A A A A A A	18-02-1999 10-07-1996 04-11-1997 19-08-1997 08-12-1998 27-06-1996 14-01-1998 28-01-1998 27-06-1996 27-10-1997